

ÜBER DIE FÄLLUNG VON SO_4^{2-} ALS BaSO_4
IM VERLAUF DILATOMETRISCH INDIZIERTER
FÄLLUNGSTITRATIONEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

RÜDIGER UTTECH

aus Berlin

1968

D 188

ÜBER DIE FÄLLUNG VON SO_4^{2-} ALS BaSO_4
IM VERLAUF DILATOMETRISCH INDIZIERTER
FÄLLUNGSTITRATIONEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

RÜDIGER UTTECH

aus Berlin



1. Gutachter: Professor Dr. K.F. Jahr
2. Gutachter: Professor Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Juli 1968

Tag der Promotion: 28. OKT. 1968

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Verzeichnis der häufiger benutzten Formelzeichen	
Einleitung und Problemstellung	5
Dilatometrische Indikation	8
Aufbau des Dilatometers	10
Ausführung der dilatometrischen Titration	13
Bereiten und Einstellen der Lösungen	18
Bereiten der Lösungen	18
Einstellen der 1m Na ₂ SO ₄ -Lösung gegen die 1m BaCl ₂ -Lösung	18
Bestimmung der m/4 BaCl ₂ -Lösungen	19
Bestimmung der m/10 B ₂ SO ₄ -Lösungen	21
Eichung des Dilatometers	25
Eichung der Kapillare	25
Überprüfung des Stabquerschnitts	28
Eichung der Dilatometerbürette	29
Dilatation bei der Fällung von BaSO ₄	34
Berechnung der Dilatation mit Hilfe von Dichtetabellen	34
Dilatation bei der Fällung in saurer Lösung	35
Messung der Dilatation	38
Einige Folgerungen für die dilatometrische Indikation bei der Fällung von BaSO ₄	41
Dilatometrische Titration von Sulfatlösungen	45
Reproduzierbarkeit	45
Proportionalität	45
Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration	50
Einfluß einiger Kationen	50
Diskussion der Resultate	55
Zusammenfassung	58
Literaturverzeichnis	59

Verzeichnis der häufiger benutzten Formelzeichen

B^+	$Na^+, NH_4^+, N(CH_3)_4^+$
c_H	$= [H_3O^+] + [HSO_4^-] = \text{Konzentration der Ionenkomponente H}$
c_{SO_4}	$= [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] = \text{Konzentration der Ionenkomponente } SO_4$
d	Änderung des Gesamtvolumens beim Ausfällen von 1 Mol $BaSO_4$
k	Vorrücken des Zählwerks am Dilatometer beim Übergang von 1 ml Lösung aus der Kolbenbürette in den Reaktionsraum
$n_{Ba^{2+}}$	Aus der Dilatometerbürette in die Reaktionslösung zugesetzte Menge an Ba^{2+} in mMol
$n_{SO_4^{2-}}$	Im Reaktionsgefäß vorgelegte Menge an SO_4^{2-} in mMol
q	$= \frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$
Q_U	$= \frac{n_{Ba^{2+}}}{n_{SO_4^{2-}}}$ am korrigierten Umschlagspunkt der dilatometrischen Titration
SkB	Skalenteil der Kolbenbürette, 1 SkB $\approx$ 1 ml
U	Umdrehung des Spindelschlusses am Dilatometer; bei der neueren Ausführung des Dilatometers identisch mit einem Skalenteil der Dilatometerbürette

Einleitung und Problemstellung

Eine alte Erfahrung der analytischen Chemie besagt, daß es unmöglich ist, eine allgemeingültige Vorschrift für die Sulfatfällung anzugeben, da BaSO_4 in der Regel verunreinigt fällt ^{1,2,3)}. Häufig resultieren richtige Ergebnisse nur aus einer Fehlerkompensation. Das Verfahren von E. Hintz und H. Weber ⁴⁾ ist dafür ein bekanntes Beispiel. Verschiedene Vorstellungen über mögliche Ursachen einer Verunreinigung von BaSO_4 wurden entwickelt. Dabei neigte man dazu, zwischen physikalischen und chemischen Vorgängen zu unterscheiden. Als eine Deutung mit Hilfe von physikalischen Effekten galt die Erklärung von D. Balarew ⁵⁾, die eine "innere Adsorption" zwischen Mosaikkristallen postulierte, für die andere Gesetzmäßigkeiten gelten sollten als für die normale Adsorption, deren Bedeutung beim Schwerspat als äußerst gering erkannt worden war ^{6,7)}. Eine größere Resonanz fand zeitweilig die Annahme sogenannter "sekundärer Fällungsvorgänge" durch Z. Karaoglanov ^{8,9)}. Verschiedene Ionenassoziate, z.B. ternäre Salze, sollten dabei zu schwerlöslichen Verbindungen zusammentreten, die jedoch in keinem Fall isoliert werden konnten. Merkwürdig ist immerhin, daß die im BaSO_4 okkludierten Ionen mit Ausnahme von Ca^{2+} sich nicht durch mehrstündiges Kochen in Salzsäure entfernen lassen ¹⁾. Mitgefälltes Na^+ wird zwar ausgetauscht, aber nur so unvollständig, daß selbst noch nach einem halben Jahr etwa ein Drittel des Na^+ im Niederschlag enthalten ist ¹²⁾. Im extremen Maße können Nitrate okkludiert werden. So berichtet Karaoglanov ¹¹⁾, daß bei unvollständiger Fällung von BaCl_2 mit H_2SO_4 in Gegenwart unterschiedlicher Mengen an HNO_3 ($\text{BaCl}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 4 : 1$) der Niederschlag bis zu 17 % zuviel Ba^{2+} enthält. Die Vorstellung einer festen Lösung wollte sich trotzdem zunächst nicht so recht durchsetzen, da die okkludierten Salze meist weder mit BaSO_4 isomorph sind, noch dem gleichen Formeltyp angehören und somit den Grimm'schen Regeln ¹⁷⁾ widersprechen.

Die bei zahlreichen anderen Kristallen beobachtete Abweichung von der streng stöchiometrischen Zusammensetzung führten C.Wagner und W.Schottky zu ihrer Fehlordnungstheorie ¹³⁾, die sehr zum Verständnis der Festkörperreaktionen beiträgt. In dieser Theorie erscheint ein stöchiometrischer Kristall mit vollständig besetzten Gitterplätzen als Idealfall. Nur die Elektroneutralität muß bei Ionenkristallen gewahrt bleiben. Schließlich gelang es G.H.Walden ¹⁴⁾ mit Hilfe der Röntgentechnik, die bis dahin nur auf Analysenergebnisse am BaSO_4 fußenden Spekulationen durch ein realeres Modell zu ersetzen. Extrem genaue Bestimmungen der Gitterkonstanten von BaSO_4 -Präparaten, die durch Fällung mit H_2SO_4 aus überschüssigem $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ hergestellt worden waren, ergaben bis zu 0,3 % größere Gitterkonstanten, die in guter Korrelation zum NO_3^- -Gehalt des BaSO_4 standen.

Eine beschränkte Löslichkeit von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ im Schwerspat war somit erwiesen. An BaSO_4 , das mit Bariumsalicylat aus überschüssigem Alkalisulfat gefällt worden war, konnte später ebenso die beschränkte Löslichkeit von Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ im Schwerspat nachgewiesen werden ¹⁵⁾. Dabei wird BaSO_4 stets durch Me^+HSO_4 substituiert. Nur wenn größere Mengen an Li^+ im BaSO_4 gelöst sind, soll daneben SO_4^{2-} durch $(\text{H}_2\text{O})_2$ ersetzt werden ¹⁵⁾.

BaSO_4 mit dem Molverhältnis $\text{Ba}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 1 : 1$ erhielt G.H.Walden, wenn die Gegenionen der Fällungskomponenten für die Substitution zu groß waren, z.B. aus Hexamin-kobalt(III)-sulfat und Bariumsalicylat. Jedoch war auch in diesen Produkten durch Substitution gelöstes Wasser enthalten. Besitzen dagegen die Fällungskomponenten und ihre Gegenionen ungefähr gleiche Größe, dann gilt grundsätzlich folgende Regel: Die Okklusion von Fremdkationen überwiegt gegenüber der Okklusion von Fremd-anionen, wenn die Lösung einen Überschuß an Gitteranionen während der Fällung enthält. Der Betrag der Okklusion steigt mit zunehmender Konzentration der Gitteranionen und sinkt,

wenn die Fällung aus einer Lösung mit überschüssigen Gitterkationen erfolgt. Eine entsprechende Regel gilt für den Einbau von Fremdanionen. So erhielt F.L.Hahn ¹⁶⁾ ziemlich reines BaSO_4 , indem er äquivalente Mengen beider Fällungskomponenten gleichzeitig in ein Gefäß eintropfte.

Analytisches Interesse gebührt dem Verhältnis $\text{Ba}^{2+} : \text{SO}_4^{2-}$ im Niederschlag in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung. F.L.Hahn ¹⁰⁾ hat Fällungen in Gegenwart von KCl farbtonephelometrisch verfolgt. Bis zu einem Verhältnis von $\text{KCl} : \text{K}_2\text{SO}_4 = 3 : 1$ in der Lösung nahm das Verhältnis $\text{Ba}^{2+} : \text{SO}_4^{2-}$ in der Fällung gleichmäßig um bis zu 1,4 % ab, änderte sich dann aber mit weiter steigendem KCl-Gehalt der Lösung kaum noch. Solche Untersuchungen sind verhältnismäßig umständlich, besonders wenn die Niederschläge einer sorgfältigen Analyse unterworfen werden. Wohl gibt es zahlreiche volumetrische Methoden zur Sulfatbestimmung. Die älteste unter ihnen benutzt den Fällungsaustausch mit BaCrO_4 ²⁰⁾, die neuesten verwenden Metallindikatoren in Aceton-Wasser-Gemischen ²¹⁾ oder die konduktometrische bzw. potentiometrische Indikation in Essigsäure ²²⁾. Jedoch erschweren nicht auszuschließende Titrierfehler oder von der wässrigen Lösung abweichende Reaktionsmedien sowie die indirekte Durchführung der Bestimmung Rückschlüsse auf das Verhältnis $\text{Ba}^{2+} : \text{SO}_4^{2-}$ am Ende der Fällung in wässriger Lösung.

Die kürzlich von K.F.Jahr, E.Gegner, G.Wiese, J.Fuchs ¹⁹⁾ angegebene dilatometrische Indikation unterliegt diesen Schwierigkeiten nicht und sollte daher in einfacher Weise Rückschlüsse auf das Verhältnis $\text{Ba}^{2+} : \text{SO}_4^{2-}$ im Niederschlag gestatten. Gleichzeitig soll ihre Anwendbarkeit auf analytische Probleme am Beispiel der BaSO_4 -Fällung gezeigt werden. Daneben ist es Ziel dieser Arbeit, die Empfindlichkeit der dilatometrischen Indikation weiter zu steigern.

Dilatometrische Indikation

Reagieren zwei Stoffe A und B in wässriger Lösung zu einem Stoff C, dann betrachtet man im allgemeinen das Gesamtvolumen als konstant. Tatsächlich gilt das aber nur in erster Näherung, da, wie Gerlach 1859 gezeigt hat, auch in wässriger Lösung chemische Reaktionen eine Volumenänderung hervorrufen. Diese Volumenänderung war in den letzten 100 Jahren Objekt zahlreicher Untersuchungen, da sie auf der einen Seite Rückschlüsse auf die chemische Reaktion zuläßt, auf der anderen Seite als Indikation für den Endpunkt der Reaktion geeignet ist.

Durch die außerordentlich geringe Volumenänderung war die Arbeitstechnik verhältnismäßig schwer. Ursprünglich ging man in der Weise vor, daß man die zu untersuchenden Komponenten A und B bei konstantem Gesamtvolumen in verschiedenen Verhältnissen mischte und die resultierende Volumenänderung bestimmte. In einer von G. Wiese konstruierten Apparatur ²³⁾ lassen sich nun eine Vielzahl solcher Einzelbestimmungen durch eine kontinuierliche Bestimmung ersetzen, indem während des Mischungsvorganges die Änderung des Gesamtvolumens verfolgt wird.

Im Prinzip besteht die Apparatur, Abb. 1, aus einem geschlossenen Zylinder, der die beiden Flüssigkeiten A und B - zunächst durch einen Kolben K voneinander getrennt - enthält. Der Kolben ist mit einer feinen Bohrung KB versehen. Wird er in den Raum der Lösung A geschoben, so verkleinert sich der dieser Lösung zur Verfügung stehende Raum, während sich um den gleichen Betrag der Raum der Lösung B vergrößert. Eine dem Vorschub des Kolbens proportionale Menge der Lösung A wird durch die Bohrung des Kolbens in den Raum der Lösung B übertreten. Die dem Mischungsverhältnis entsprechende Volumenänderung kann an einer Meßkapillare abgelesen werden, die mit dem Raum der Lösung B verbunden ist.

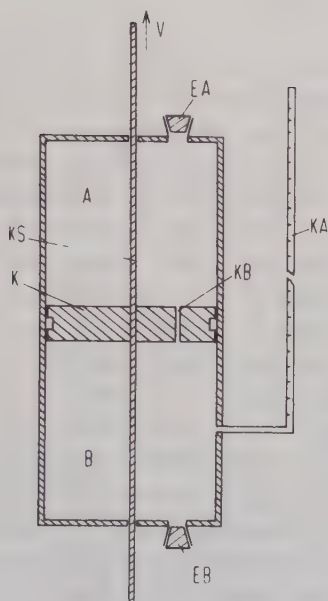


Abb.1

Prinzip einer Apparatur, die die bei der Mischung zweier Flüssigkeiten A und B auftretende Volumenänderung kontinuierlich zu messen gestattet (nach G.Wiese).

Können die in den Lösungen A und B enthaltenen Stoffe in einem definierten Verhältnis miteinander reagieren, und ist die Reaktion mit einer Volumenänderung verbunden, so wird der Ablauf der Reaktion bei Mischung der Lösungen durch die Änderung des Volumens kontinuierlich angezeigt. Die Volumenänderung ist der Menge der zur Lösung B hinzugesetzten Lösung A und somit dem Kolbenvorschub proportional. Durch eine sprunghafte Änderung des Proportionalitätsfaktors wird das Ende der Reaktion, d.h. der vollständige Verbrauch einer an der Reaktion beteiligten Komponente der Lösung B, angezeigt. Diese dilatometrische Indikation konnte von E.Gegner²⁷⁾ erfolgreich an verschiedenen Stoffsystemen zur Endpunktanzeige erprobt werden.

Aufbau des Dilatometers

Die Fällung von BaSO_4 sollte durch Messung der dabei auftretenden Volumenänderung kontinuierlich verfolgt werden. Diesem Zweck diene eine von E.Gegner und G.Wiese ^{23,27)} angegebene und nur an einigen Stellen abgewandelte Apparatur. Wegen der durch sie ermöglichten dilatometrischen Indikation sei sie im folgenden kurz mit "Dilatometer" bezeichnet. Ihr Hauptmerkmal ist der mit einer feinen Bohrung versehene Teflonkolben (s. Abb. 2) in einem KPG-Rohr ²³⁾. Er trennt Maß- und Reaktionslösung voneinander und ist über einen Stab mit einer feststehenden Spindel verbunden, die ihn bei Drehung des Spindelschlusses verschiebt. Den Raum der Reaktionslösung erweitert ein temperiertes Glasgefäß, das ein Plexiglasstopfen mit dem KPG-Rohr verbindet, und in dem sich ein Magnetrührer befindet. Deshalb ist der Kolben nur von der Seite der Maßlösung mit dem Stab verbunden, und das Volumen des in die Lösung reichenden Stabes verändert sich beim Verschieben des Kolbens. Um eben diesen Betrag ändert sich dabei das den Lösungen zur Verfügung stehende Volumen. Die von der Meßkapillare angezeigte Volumenänderung weicht daher um einen additiven Betrag von der reaktionsbedingten Volumenänderung ab.

Einzelheiten der Konstruktion und Maße des Dilatometers können der Abb. 2 entnommen werden. Nur die hauptsächlichsten im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Veränderungen am Dilatometer seien hier genannt.

Der Kolben wird von einem Stab geführt, dessen mangelnde chemische Resistenz gegenüber der Maßlösung anfangs Schwierigkeiten bereitete, bis sich Tantal* vorzüglich als Stabmaterial bewährte.

* Diese Verbesserung wurde von Herrn Priv. Dozent Dr. J.Fuchs angeregt.

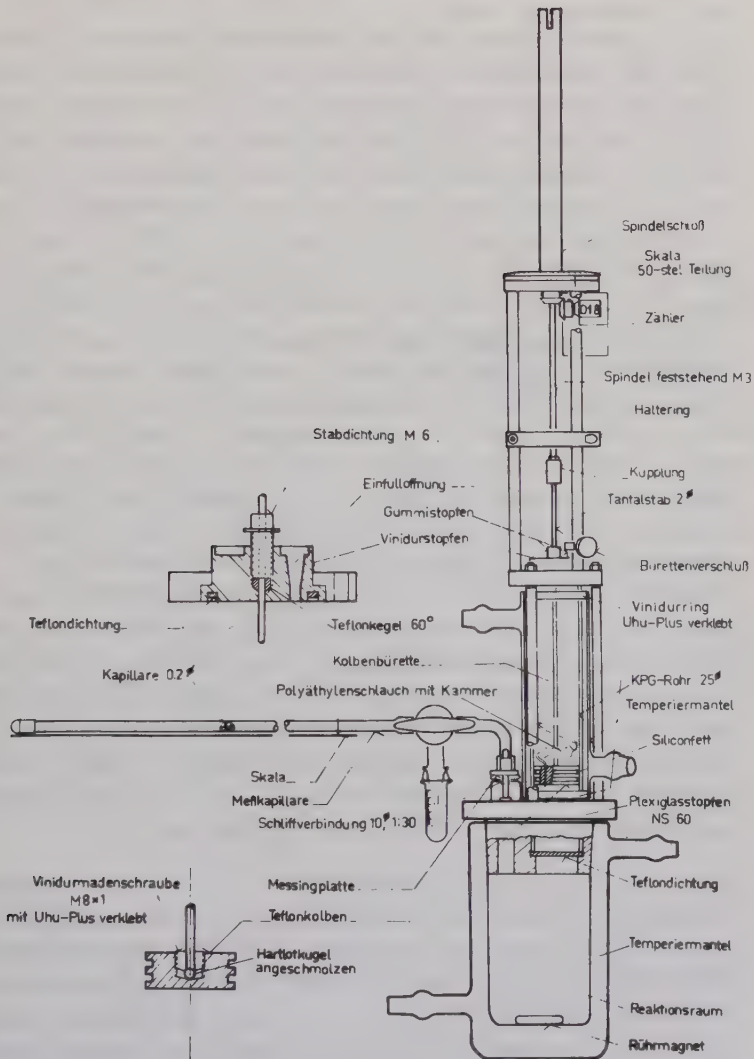


Abb. 2

Konstruktion des Dilatometers

Die Frage einer Temperierung der Dilatometerbürette durch den Thermostaten konnte gelöst werden. Dazu wurde ein gläsernes Mantelrohr mit zwei Schlaucholiven über Vinidur-Ringe mit dem KPG-Rohr verklebt. Die so verbesserte Volumenkonzanz der Maßlösung verringert auch die nicht beabsichtigte Vermischung der beiden Lösungen über die Bohrung des Stempels. Diesem Zweck dient ferner ein feiner durch die Bohrung gezogener Polyäthylenschlauch, der einige Zentimeter in die Maßlösung reicht und in seiner Mitte eine aufgeweitete Kammer enthält. Sie kann vor dem Zusammensetzen des Dilatometers durch Herausdrücken von Maßlösung gespült werden. Sollte bei ausgeschaltetem Thermostaten über Nacht die Maßlösung thermisch kontrahieren, so zieht sie sich bis in die Kammer zurück, ohne Luftblasen in die Bürette zu saugen.

Um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen, muß das Dilatometer völlig dicht sein und sollte so wenig wie möglich verformbare Teile enthalten. Daher wurde das Kapillarende mit einem durchbohrten Plexiglasschliff (Kegelverhältnis 1 : 30) verklebt, der auf eine entsprechende Hülse am Dilatometer paßt. Für eine feste Schliffverbindung sorgt eine von zwei seitlichen Stiften geführte und durch zwei Muttern aufpreßbare Messingplatte. Die beim Aufsetzen der Kapillare herausgedrückte Lösung wird über einen Dreiwegehahn in einem graduieren Röhrchen aufgefangen und kann daher später berücksichtigt werden. Außerdem läßt sich über den Dreiwegehahn der Meniskus in der Meßkapillare verschieben.

Um die Zugabe der Maßlösung aus der Bürette in den Reaktionsraum genauer dosieren zu können, wird die Drehung direkt am Spindelschloß gemessen, und zwar ganze Umdrehungen über zwei Kegelräder durch ein Zählwerk und Bruchteile davon an einer mit dem Spindelschloß axial verbundenen Kreisscheibe mit fünfzigstel Teilung. Gedreht wird das Spindelschloß während der Titration mit der Hand. Nur vor dem Auffüllen der Bürette zum Zurückdrücken des Stempels in die Ausgangslage wird ein Motor benutzt. Im folgenden wird die Drehung des Spindelschlosses kurz mit "Spindeldrehung" bezeichnet.

Ausführung der dilatometrischen Titration

Zum Auffüllen der Dilatometerbürette verwendet man zweckmäßig einen Kolben (Abb. 3), der über einen Aufsatz mit einer bis unter sein Niveau reichenden Kapillare verbunden ist, die mit einem Teflonhahn abschließt. Die Kapillarausführung schützt das Rohr vor dem Eindringen von Blasen beim Umschütteln des Kolbens. Über einen kurzen Polyäthylenschlauch am Hahn läßt sich die Bürette leicht blasenfrei auffüllen. Dazu muß die untere Öffnung des KPG-Rohres der Bürette mit einem Gummistopfen verschlossen sein. Die ersten Milliliter der Maßlösung werden verworfen. Nach dem Temperieren des Büetteninhalts wird durch einige Spindelumdrehungen der durch den Stempel führende Schlauch gespült, das mechanische System vorgespannt und das Zählwerk auf die Ausgangsstellung gebracht. Mit einer besonderen Düse (Abb. 4) kann

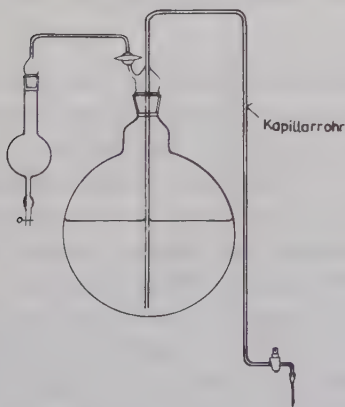


Abb.3



Abb.4

das KPG-Rohr an seiner unteren Öffnung gründlich gewaschen werden. Das Reaktionsgefäß, versehen mit den Komponenten der Vorlage und einem Rührmagneten, wird mit durch Rühren im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe entgastem Wasser aufge-

füllt und über einen Normalschliff mit der Dilatometerburette verbunden. Nach Entfernen der letzten Luftblasen durch Schwenken des Dilatometers, nach Einschalten des Rührwerks und gründlicher Vermischung sowie erster Temperierung wird die mit Wasser gefüllte Kapillare über den Plexiglasschliff aufgesetzt. Um dabei das Eindringen von Luftblasen zu verhindern, ist es zweckmäßig, die Kapillare am unteren Rand des Plexiglasschliffes mit einem Tropfen abzuschließen. Der Dreiwegehahn steht zunächst in einer Zwischenstellung und verhindert das Ausfließen des Wassers in der Kapillare. Erst im letzten Augenblick des Aufsetzens wird der Durchfluß zum graduierten Röhrchen freigegeben. Das Volumen der beim Aufsetzen herausgedrückten Lösung bewegt sich zwischen 0,3 und 0,6 ml und wird bei der Berechnung des Analysenergebnisses berücksichtigt. Die Stellung des Meniskus in der Kapillare wird über den Dreiwegehahn reguliert. Nach etwa 20 Minuten ist die Lösung im Reaktionsgefäß soweit temperiert, daß sich der Meniskus in der Kapillare nicht um mehr als 0,5 mm/min verschiebt.

Die dilatometrischen Titrationsen wurden in zwei verschiedenen Konzentrationsbereichen durchgeführt. Bei der älteren Ausführung des Dilatometers wurde die Kolbenburette noch nicht von einem Thermostaten temperiert. Die Verbindung zwischen Dilatometer und Kapillare übernahm ein durchbohrter Gummistopfen, und die Bemessung der Zugaben konnte nur über ein Zählwerk am Motor vorgenommen werden. Wegen der dadurch bedingten geringeren Empfindlichkeit des Dilatometers wurden 6-30 mMol Na_2SO_4 vorgelegt und mit 1M BaCl_2 titriert, wobei regelmäßig nach einer Minute 0,95 mMol BaCl_2 (25 Einheiten des Zählwerks) zugesetzt wurden. Die der Volumenänderung proportionale Meniskusverschiebung wurde in einer Kapillare mit einem Durchmesser von 0,7 mm gemessen. Die Titrationskurven zeigen am Umschlagspunkt keinen Übergangsbereich; auch in dessen Nähe gehören die Meßpunkte den linearen Bereichen an.

Später reichten wesentlich kleinere Vorlagen für die Titration aus. In der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen, verbesserten Ausführung des Dilatometers, ausgerüstet mit einer 0,35 mm Kapillare, bestanden die Vorlagen nur noch aus 0,5 bis 3 mMol Na_2SO_4 . Die Maßlösung wurde in kleinen Portionen regelmäßig nach 1,5 Minuten hinzugesetzt, und zwar bis zu Vorlagen von 1 mMol SO_4^{2-} durch jeweils eine Spindelumdrehung, die $6,07 \cdot 10^{-2}$ mMol Ba^{2+} entsprach, und bei Vorlagen über 1 mMol SO_4^{2-} durch zwei Spindelumdrehungen. In der Nähe des Äquivalenzpunktes (Abb. 5) liegen etwa zwei Meßpunkte unterhalb der aus den linearen Bereichen extrapolierten Geraden und deuten auf eine nicht vollständige Fällung hin.

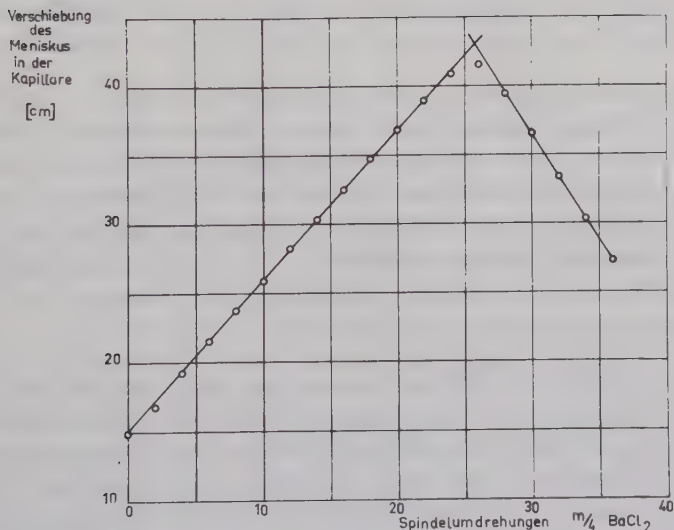


Abb. 5

Dilatometrische Titrationskurve

Vorgelegt: 1,6 mMol Na_2SO_4 , 0,25 mMol HCl,

14,3 mMol NaCl in 280 ml Lösung

Titriert mit m/4 BaCl_2 , 1 U $\hat{=}$ $6,07 \cdot 10^{-2}$ mMol Ba^{2+}

Da die Löslichkeit des Niederschlages zur Erklärung nicht ausreicht und die Fällung bei den vorausgegangenen Zugaben deutlich langsamer erfolgte, ist anzunehmen, daß sich bei dem geringen Überschuß einer der Fällungskomponenten der Niederschlag nur langsam bildet und vollständig erst nach Überschreiten des Umschlagspunktes ausfällt. Da der Umschlagspunkt durch Extrapolation der linearen Bereiche erhalten wird, bleibt er jedoch unbeeinflußt von einer nicht vollständigen Fällung in der Nähe des Äquivalenzpunktes.

Hier wird ein Kriterium für die untere Grenze der dilatometrischen Sulfatbestimmung erkennbar. Das für einen linearen Verlauf der Titrationskurve geforderte schnelle und vollständige Ausfallen des Niederschlages erfolgt nur oberhalb einer gewissen Mindestkonzentration. Für die Bestimmung kleinerer Sulfatmengen muß auch das Reaktionsgefäß verkleinert und damit die Konzentration in der Vorlage vergrößert werden.

Temperaturschwankungen der Temperierflüssigkeit verursachen durch Volumenänderung der Lösungen Meniskusverschiebungen in der Kapillare, die der übergegangenen Wärmemenge und damit der Oberfläche sowie dem Volumen des Dilatometers proportional sind. Auch in dieser Hinsicht dürften sich kleine Dilatometerausführungen günstig auswirken. Die Konzentrationsabhängigkeit der Dilatation in sauren Lösungen (Abb. 7) setzt jedoch diesem Konstruktionsprinzip eine Grenze.

Zur Auswertung der Titrationskurven ermittelt man den Schnittpunkt der durch die linearen Bereiche der Titrationskurve gelegten Geraden. Er sei z_u in Angaben des Zählwerkes. Ist z_o der Stand des Zählwerks vor Beginn der Titration, dann bedarf $z_u - z_o$ noch einer Korrektur: es muß nämlich noch das Volumen v_k der beim Aufsetzen der Kapillare herausgedrückten Lösung berücksichtigt werden. Da der Thermostat stets auf eine mittlere Raumtemperatur von $22,5^\circ\text{C}$ eingestellt war, während die Vorlagen bei der gerade bestehenden Raumtemperatur abgemessen wurden, sollte das dilatometrische Meßergebnis

auf eine Vorlage gleichen Volumens, aber von der Temperatur des Thermostaten, umgerechnet werden. Es lautet dann:

$$w = \left(1 + \frac{v_k}{v_o + \frac{z_o}{k}}\right) \cdot \frac{Q_{H_2O}^{22,5}}{Q_{H_2O}^t} \cdot (z_u - z_o) \cdot$$

w in Einheiten des Zählwerks

v_o Volumen des Reaktionsraumes bei der Nullstellung des Zählwerks in ml

k die der Zugabe von 1 ml entsprechende Angabe des Zählwerks

t Raumtemperatur

Bereiten und Einstellen der Lösungen

Bereiten der Lösungen

Fast alle für diese Arbeit benutzten Lösungen konnten aus analysenreinen Substanzen der Firma E. Merck A.G. durch Auflösen in entmineralisiertem Wasser erhalten werden. Nur die $m/10$ $(N(CH_3)_4)_2SO_4$ -Lösung mußte aus 98%igem $N(CH_3)_4Cl$ der Firma Schuchardt, München, durch Ionenaustausch hergestellt werden. Dafür wurde eine Säule mit 500 g in der Hydroxidform vorliegendem Dowex-Anionenaustauscher-Harz verwandt und als Vorlage ein 1 l Maßkolben mit $2/10$ Äquivalent H_2SO_4 und etwas Mischindikator benutzt. Das $N(CH_3)_4Cl$ enthielt Spuren von SO_4^{2-} und konnte in dieser Form nicht verwendet werden. Eine SO_4^{2-} -freie $m/2$ $N(CH_3)_4Cl$ -Lösung wurde durch Reinigung an der in der Chloridform vorliegenden Austauschersäule erhalten.

Einstellen der 1m Na_2SO_4 -Lösung gegen die 1m $BaCl_2$ -Lösung

Für die ersten Sulfatbestimmungen mit der älteren Ausführung des Dilatometers diente als Vorlage eine 1m Na_2SO_4 -Lösung. Titriert wurde mit 1m $BaCl_2$ -Lösung. Für die Beurteilung der dilatometrisch erhaltenen Analysenergebnisse reichte es aus, den Gehalt der $BaCl_2$ -Lösung relativ zum Gehalt der Na_2SO_4 -Lösung zu kennen. Dazu wurden die Lösungen auf das zehnfache Volumen verdünnt. Nach Austausch von SO_4^{2-} gegen OH^- bzw. Ba^{2+} gegen H_3O^+ ließ sich ihr Gehalt mit Hilfe eines Mischindikators acidimetrisch bestimmen. Die benutzten Maßlösungen, $n/10$ NaOH und $n/10$ H_2SO_4 , waren zuvor aufeinander eingestellt worden. Bei der Titration der alkalischen Lösung wurde nach Entfärbung des Indikators CO_2 durch Aufkochen entfernt. Nach Erkalten unter Stickstoff wurde bis zum erneuten Umschlag titriert. Folgende Äquivalenz ergab sich:
 $1 \text{ ml } BaCl_2 \hat{=} 1,001 \text{ ml } Na_2SO_4$ (Tabelle 1).

Bestimmung der m/4 BaCl₂-Lösungen

In der verbesserten Version des Dilatometers wurde mit m/4 BaCl₂-Lösung titriert, deren Gehalt gravimetrisch nach der Korrektionsmethode von L.W.Winkler ²⁴⁾ bestimmt wurde (Tabelle 2). Um die Auswirkung von Fehlern in der Volumenangabe verschiedener Meßinstrumente zu vermeiden, wurde die Menge Ba²⁺ ermittelt, die sich in der auf 22,5°C temperierten Dilatometerbürette zwischen zwei definierten Skalenteilen befindet. Wegen des in der Tabelle 8 nachgewiesenen linearen Zusammenhangs zwischen Spindeldrehung und Zugabe aus der Dilatometerbürette, ließ sich die pro Skalenteil aus der Dilatometerbürette ins Reaktionsgefäß übergehende Menge Ba²⁺ angeben.

Der durch die Stempelbohrung des Dilatometers führende Polyäthylenschlauch wurde in eine Vorlage verlängert und BaCl₂-Lösung zwischen den Skalenteilen 0 und 13 der Bürette entnommen. Nach Zugabe von 1 ml 1n HCl, 1 g NH₄Cl und Verdünnen mit destilliertem Wasser auf 100 ml, wurde durch langsames Zutropfen von 10 ml 2,5%iger (NH₄)₂SO₄-Lösung BaSO₄ in der Siedehitze gefällt. Am nächsten Tage wurde der Niederschlag in A1-Porzellanfiltertiegeln gesammelt, mit 25 ml kaltem und 25 ml heißem Wasser gewaschen und 2 Stunden bei 180°C getrocknet. Die Auswaagen erfuhren die von L.W.Winkler angegebene Korrektur. Der Gehalt zweier Lösungen bezüglich eines Skalenteils der Dilatometerbürette ergab sich so zu:

6,075 · 10⁻² mMol Ba²⁺/Skalenteil bei der Lösung 1
und 6,068 · 10⁻² mMol Ba²⁺/Skalenteil bei der Lösung 2.
Da die Skalenteile identisch mit den Umdrehungen des Spindelschlusses sind, werden sie im folgenden mit U abgekürzt.

20 ml der auf das zehnfache Volumen verdünnten 1m Na ₂ SO ₄ - bzw. 1m BaCl ₂ -Lösung wurden nach Ionenaustausch acidimetrisch titriert		n/10 H ₂ SO ₄ Maßlösung titriert mit n/10 NaOH Maßlösung	
Na ₂ SO ₄ -Lösung Verbrauch an n/10 H ₂ SO ₄ in ml	BaCl ₂ -Lösung Verbrauch an n/10 NaOH in ml	vorgelegt n/10 H ₂ SO ₄ in ml	Verbrauch n/10 NaOH in ml
39,89	39,91	39,90	39,87
39,86	39,83	40,01	39,95
39,88	39,89	1 ml NaOH $\hat{=}$ 1,001 ml H ₂ SO ₄ daraus ergibt sich 1 ml BaCl ₂ $\hat{=}$ 1,001 ml Na ₂ SO ₄	
39,84	39,88		
	39,95		
	39,83		
Mittel: 39,87	Mittel: 39,88		

Tabelle 1

Die in der Dilatometerbürette zwischen den Skalenteilen 0 und 13 enthaltene BaCl ₂ -Lösung ergab nach L.W.Winkler			
Lösung 1		Lösung 2	
0,18486 g BaSO ₄		0,18490 g BaSO ₄	
513		463	
507		475	
509		474	
481		499	
498		466	
499		460	
		502	
		585	
Mittel:	0,18499 g BaSO ₄	Mittel:	0,18479 g BaSO ₄
Korrektur:	-0,00064 g BaSO ₄	Korrektur:	-0,00064 g BaSO ₄
	6,075 · 10 ⁻²		6,068 · 10 ⁻²
	mMol Ba ²⁺ /Skalenteil		mMol Ba ²⁺ /Skalenteil

Tabelle 2

Bestimmung der m/10 B₂SO₄-Lösungen

In das Dilatometer wurden m/10 B₂SO₄-Lösungen (B⁺ = Na⁺, B⁺ = NH₄⁺, B⁺ = N(CH₃)₄⁺) aus stets der gleichen 20 ml Metrohm-Kolbenbürette vorgelegt. Auch hierbei sollten mögliche Fehler in der Volumenangabe vermieden und der Gehalt der Lösungen direkt auf einen definierten Skalenabschnitt der Kolbenbürette bezogen werden. Dazu wurde der Endpunkt der Entnahme immer auf denselben Skalenteil der Kolbenbürette gelegt, so daß gleiche Entnahmen zwischen gleiche Skalenteile fielen. Als Endpunkt diente Skalenteil 10. Die Volumina v_x zwischen den verschiedenen Skalenteilen x und dem Skalenteil 10 ließen sich durch Auswägen von bidestilliertem Wasser ermitteln (Tabelle 3) und weichen etwas von dem geforderten Wert 2(10-x) ml* ab. Zur Bestimmung des SO₄²⁻-Gehalts wurde von den verschiedenen B₂SO₄-Lösungen das Volumen v₆ vorgelegt und nach L.W.Winkler ²⁴⁾ analog zur Ba²⁺-Bestimmung verfahren. Es wurde also die Lösung auf 100 ml verdünnt, dann wurden 1 g NH₄Cl, 1 ml 1n HCl und tropfenweise in der Siedehitze 10 ml 5%ige BaCl₂-Lösung hinzugesetzt. Der Niederschlag wurde am nächsten Tag mit 25 ml kaltem und 25 ml heißem Wasser gewaschen und 2 Stunden bei 130°C getrocknet. Nach L.W.Winkler mußten bei dieser Arbeitsweise die Auswaagen um den Faktor 1,006 vergrößert werden. Das auf eine Entnahme bei der Dilatometertemperatur von 22,5°C umgerechnete Resultat (Tabelle 4) bezieht sich auf das Lösungsvolumen v₆, das formal dem von der Kolbenbürette angezeigten Volumen 2(10-6) = 8 SkB** gleichgesetzt wurde. Um spätere Analysenergebnisse von Vorlagen mit dem Volumen v_x auf solche des angezeigten Volumens 2(10-x) SkB umrechnen zu können, wurde in Tabelle 3 der dafür benötigte

* 20 ml Bürette mit 10-tel Teilung

** SkB: Skalenteile der Kolbenbürette

Auswaagen von bidestilliertem Wasser, das sich in der Kolbenbürette zwischen den Skalenteilen x und 10 befand; daraus errechnetes Volumen v_x								Mittelwert von v_x in ml	$F_x = \frac{2(10-x)v_6}{8 v_x}$
x	1. Messung		2. Messung		3. Messung				
	Auswaage in g Temp. in °C	v_x in ml	Auswaage in g Temp. in °C	v_x in ml	Auswaage in g Temp. in °C	v_x in ml			
0	19,9122 22,5	19,959	19,9087 24	19,963	19,9083 22,5	19,955	19,959	0,99955	
1	17,9231 22,5	17,965	17,9181 24	17,967	17,9198 22,5	17,962	17,965	0,99944	
2	15,9291 23	15,969	15,9264 24	15,970	15,9229 22,5	15,967	15,969	0,99944	
3	13,9346 23,5	13,971	13,9323 24	13,970	13,9344 22,5	13,967	13,969	0,99971	
4	11,9422 23,5	11,973	11,9414 24	11,974	11,9430 22,5	11,971	11,973	0,99975	
5	9,9481 24	9,975	9,9515 24	9,979	9,9509 22,5	9,974	9,976	0,99990	
6	7,9574 24	7,979	7,9575 24	7,979	7,9622 22,5	7,981	7,980	1,00000	
7	5,9673 24	5,984	5,9679 24	5,984	5,9695 22,5	5,984	5,984	1,00017	

Tabelle 3

Eichung der für die Vorlage von m/10 B_2SO_4 -Lösung benutzten 20 ml Kolbenbürette

	Auswaagen an BaSO_4 aus einer Vorlage von 8 SkB* m/10 B_2SO_4 nach Winkler in mg			
B^+	Na^+		NH_4^+	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$
Temperatur der Vorlage	24°C	22°C	22,5°C	22,5°C
	186,87 186,67 186,85 186,97	186,99 186,88 186,79 187,03	185,39 185,03 184,67 184,83 185,36 184,76	185,65 185,25 185,89 185,51
Mittel der Auswaagen	186,84	186,92	185,01	185,57
Korrektur für die von 22,5°C abweichende Temperatur der Vorlage	+ 0,07	- 0,02	-	-
Korrektur für den getrockneten Niederschlag nach Winkler: + 0,6 %	+ 1,12	+ 1,12	+ 1,11	+ 1,12
	Mittel 188,03		186,12	186,69
Gehalt in mMol SO_4^{2-} /SkB	0,1007		0,0997	0,0999 ₇

Tabelle 4

Gravimetrische Gehaltsbestimmung
der m/10 B_2SO_4 -Lösungen nach der
Korrekturmethode von L.W.Winkler

* SkB: Skalenteile der Kolbenbürette

Korrekturfaktor $F_x = \frac{2(10-x)}{8} \frac{v_6}{v_x}$ berechnet. Er weicht in keinem Fall um mehr als 0,06 % von 1 ab und konnte daher unberücksichtigt bleiben. Deshalb war es auch möglich, für die m/10 B_2SO_4 -Lösungen Konzentrationen in mMol SO_4^{2-} /SkB anzugeben (Tabelle 4), die aber nur in Verbindung mit der einen, immer gleichen Kolbenbürette gelten.

Eichung des Dilatometers

Eichung der Kapillare

Bei der dilatometrischen Analyse wird die Veränderung des Volumens als Meniskusverschiebung in einer Kapillare gemessen. Dazu muß der Kapillarquerschnitt über die gesamte Kapillarlänge bekannt sein. Zwei Kapillaren waren zu eichen: eine waagerechte, die vor allem für die Messung der molaren Dilatation diente, und eine senkrechte, robustere, mit der der größte Teil der Maßanalysen verfolgt wurde, die aber den Nachteil hat, wegen der hydrostatischen Druckänderung etwas zu kleine Volumenänderungen anzuzeigen.

Zur Eichung wurde etwas Quecksilber in die Kapillaren eingebracht. Aus der Länge L des Quecksilberfadens in verschiedenen Abschnitten der Kapillare und aus dem Gewicht G des Quecksilbers ergibt sich der Kapillarquerschnitt a nach

$$a = \frac{G}{\varrho_{\text{Hg}} \cdot L}, \quad \varrho_{\text{Hg}} = 13,5457 \text{ [gcm}^{-3}\text{]}, \quad (\text{Tabelle 5}).$$

Der Querschnitt a variiert demnach systematisch um 2,4 %. Bei der senkrechten Kapillare ändert er sich linear mit dem Abstand l vom Nullpunkt der Skala (Abb. 6):

$$a = 0,986 \cdot 10^{-3} + 6,5 \cdot 10^{-7} l \text{ [cm}^2\text{]}$$

Bei den dilatometrischen Maßanalysen betrug der für die lineare Interpolation vor und nach dem Äquivalenzpunkt benutzte Kapillarabschnitt etwa 15 cm. Über diese Länge konnte sich der Kapillarquerschnitt maximal um 1,5 % verändern. Die bei der graphischen Analysenauswertung angenommene Proportionalität zwischen Meniskusverschiebung und Volumenänderung ist somit noch vertretbar.

waagerechte Kapillare G = 0,22732 g Hg						senkrechte Kapillare G = 0,09803 g Hg		
Hg-Faden in cm		Querschnitt der Kapil- lare in 10^{-3} cm^2	Hg-Faden in cm		Querschnitt der Kapil- lare in 10^{-3} cm^2	Hg-Faden in cm		Querschnitt der Kapil- lare in 10^{-3} cm^2
von	bis		von	bis		von	bis	
0	17,40	0,964	26	43,27	0,972	2,9	10,20	0,991
2	19,42	0,963	28	45,23	0,974	6,9	14,20	0,991
4	21,44	0,962	30	47,20	0,976	12,9	20,17	0,996
6	23,46	0,961	32	49,17	0,977	18,9	26,13	1,001
8	25,47	0,961	34	51,14	0,979	19,9	27,13	1,001
10	27,46	0,961	36	53,12	0,980	23,4	30,62	1,002
12	29,43	0,963	38	55,09	0,982	24,4	31,60	1,005
14	31,42	0,963	40	57,08	0,983	26,4	33,58	1,008
16	33,42	0,963	42	59,08	0,983	31,4	38,58	1,008
18	35,40	0,964	44	61,07	0,983	35,9	43,05	1,012
20	37,37	0,966	46	63,07	0,983	36,9	44,05	1,012
22	39,34	0,968	48	65,07	0,983	39,9	47,03	1,015
24	41,29	0,971	50	67,06	0,984			

Tabelle 5
Ermittlung des Kapillarquerschnitts

Skalenteile der Dilato- meterbürette in Umdrehungen	Stand des Meniskus in der Kapillare in cm	Meniskusver- schiebung pro Spindel- umdrehung	Skalenteile der Dilato- meterbürette in Umdrehungen	Stand des Meniskus in der Kapillare in cm	Meniskusver- schiebung pro Spindel- umdrehung
4	42,8	1,45	19	21,25	1,55
5	41,35	1,35	20	19,9	1,35
6	40,0	1,4	21	18,45	1,45
7	38,6	1,45	22	16,85	1,6
8	37,15	1,45	23	15,5	1,35
9	35,7	1,4	24	14,05	1,45
10	34,3	1,4	25	12,6	1,45
11	32,9	1,5	26	11,1	1,5
12	31,4	1,4	27	9,6	1,5
13	30,0	1,45	28	8,15	1,45
14	28,55	1,45	29	6,65	1,5
15	27,1	1,4	30	5,2	1,45
16	25,7	1,45	Mittelwert		- 1,446
17	24,25	1,45	Mittelwert über die ersten 5 Umdrehungen		- 1,42
18	22,8		Mittelwert über die letzten 5 Umdrehungen		- 1,48

Tabelle 6

Untersuchung zur Konstanz des Stabquerschnittes:
Messung der durch Herausziehen des Stabes bedingten Meniskusverschiebung
in der Kapillare. Bürette und Reaktionsgefäß enthalten destilliertes Wasser.

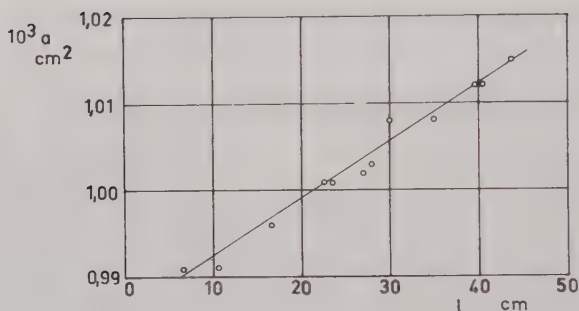


Abb. 6

Querschnitt a der senkrechten Kapillare in verschiedenen Abständen l vom Nullpunkt der Skala.

$$a = 0,986 \cdot 10^{-3} + 6,5 \cdot 10^{-7} l \text{ [cm}^2\text{]}$$

Überprüfung des Stabquerschnittes

Ein großer Teil der Meniskusverschiebung in der Kapillare wird durch das Herausziehen des Stabes verursacht. Schwankungen im Stabquerschnitt könnten sich auf das Analyseergebnis auswirken. Um die Konstanz des Stabquerschnittes zu überprüfen, wurde der Meniskusstand in der senkrechten Kapillare in Abhängigkeit von der Spindeldrehung aufgenommen, wobei Bürette und Reaktionsgefäß nur Wasser enthielten (Tabelle 6). Die Ablesung erfolgte jeweils nach einer Umdrehung. Die mittlere Meniskusverschiebung beträgt über den gesamten Bereich $-1,446 \text{ cm/U}$, über die ersten 5 Umdrehungen $-1,48 \text{ cm/U}$. Die Unterschiede werden überwiegend durch die lineare Querschnittsänderung der Kapillare erklärt. Gleichzeitig ist die Zulässigkeit einer senkrecht

aufgestellten Kapillare erwiesen. Dazu war ein Nachweis nötig, da von ihr eine um etwa 10 % kleinere Volumenänderung angezeigt wird als von der waagerechten Kapillare.

Eichung der Dilatometerbürette

Für die Auswertung einer dilatometrischen Titration muß die Anzahl k der Spindelumdrehungen bekannt sein, die für den Übergang von 1 ml Flüssigkeit aus der Dilatometerbürette in den Reaktionsraum benötigt wird. k läßt sich durch Säure-Base-Titration bestimmen. Es seien c_S die Konzentration der Säure und c_B die Konzentration der Base. 1 ml vorgelegte Säure muß aus der Dilatometerbürette bis zum Äquivalenzpunkt durch z_S Spindelumdrehungen mit Base versetzt werden. Dann gilt

$$z_S = k \frac{c_S}{c_B} .$$

Werden Säure und Base vertauscht, so ergibt ein analoger Versuch

$$z_B = k \frac{c_B}{c_S} .$$

Aus der Kombination beider Gleichungen folgt

$$k = \sqrt{z_S \cdot z_B} ; \quad \frac{z_B}{z_S} = \left(\frac{c_B}{c_S} \right)^2$$

Eine mit $n/2$ NaOH und $n/2$ HCl durchgeführte Eichung ergab die in Tabelle 7 aufgeführten Werte, aus denen sich

$$k = 4,113 \text{ U/ml} \quad \text{und} \quad \frac{c_B}{c_S} = 1,0011$$

errechnen. Zur Kontrolle wurden 10 ml der $n/2$ HCl mit der $n/2$ NaOH gegen einen Mischindikator titriert. Aus dem Verbrauch von 9,984 ml, 9,988 ml, 10,000 ml, 9,990 ml und im

Vorlage an $n/2$ HCl in ml	Bis zum Äquivalenz- punkt benötigte Umdrehungen	z_S U/ml	Vorlage an $n/2$ NaOH in ml	Bis zum Äquivalenz- punkt benötigte Umdrehungen	z_B U/ml
20	82,19	4,110	20	82,40	4,120
20	82,12	4,106	20	82,39	4,120
20	82,14	4,107	20	82,38	4,119
10	41,10	4,110	10	41,15	4,115
10	41,09	4,109	10	41,17	4,117
10	41,07	4,107	10	41,16	4,116
Mittelwert:		$z_S = 4,108$	Mittelwert:		$z_B = 4,118$

Tabelle 7

Eichung der Dilatometerbürette
durch Säure-Base-Titration

Mittel von 9,990 ml n/2 NaOH erhält man

$$\frac{c_B}{c_S} = 1,0010$$

in guter Übereinstimmung mit dem dilatometrisch gefundenen Wert. Alle Volumenabmessungen an den Lösungen wurden mit 10 bzw. 20 ml Metrohm-Kolbenbüretten durchgeführt.

Diese Dilatometereichung wird durch zwei Fehlerquellen belastet:

1. Fehler in der Volumenangabe der verwendeten Kolbenbüretten
2. Temperaturdifferenzen zwischen der auf 22,5°C temperierten Dilatometerbürette und den unter Raumtemperatur stehenden Kolbenbüretten.

Außerdem sollte die Dilatometerkonstante k über die gesamte Hubhöhe des Kolbens bekannt sein, um etwaige Unregelmäßigkeiten von k bei der Auswertung berücksichtigen zu können. Dazu wurde der durch die Kolbenbohrung führende Polyäthylenschlauch in eine Vorlage verlängert, und durch Drehung des Spindelschlusses aus der Dilatometerbürette ausfließendes bidestilliertes Wasser auf einer Halbmikrowaage gewogen. Zwischen den Skalenteilen 0 und 120 der Dilatometerbürette flossen 29,0576 g auf 22,5°C temperierten Wassers aus, entsprechend einem Volumen von 29,1258 ml. Aus diesem Wert ergibt sich

$$k = 4,120 \text{ U/ml} .$$

In einem zweiten Versuch wurde bidestilliertes Wasser zwischen 0 und 120 Skalenteilen aus der Dilatometerbürette in Schritten zu 6 Skalenteilen aufgefangen und gewogen. Die gemessenen Gewichte des Wassers und Abweichungen vom Mittelwert gibt Tabelle 8 wieder. Aus dem mittleren Gewicht des Wassers von 1,4525 g berechnet sich

$$k = 4,121 \text{ U/ml} .$$

Skalenteile der Dilato- meterbürette in U		Gewicht des Wassers in g	Abweichung vom Mittelwert in 10^{-4} g	Skalenteile der Dilato- meterbürette in U		Gewicht des Wassers in g	Abweichung vom Mittelwert in 10^{-4} g
von	bis			von	bis		
0	6	1,4527	+ 2	66	72	1,4513	- 12
6	12	28	+ 3	72	78	38	+ 13
12	18	19	- 6	78	84	22	- 3
18	24	16	- 9	84	90	16	- 9
24	30	12	- 13	90	96	12	- 13
30	36	17	- 8	96	102	34	+ 9
36	42	14	- 11	102	108	28	+ 3
42	48	32	+ 7	108	114	34	+ 9
48	54	30	+ 5	114	120	25	0
54	60	36	+ 11	120	126	39	+ 14
60	66	29	+ 4	Mittel: 1,4525 g H ₂ O bei 22,5°C			

Tabelle 8

Eichung der Dilatometerbürette
durch Wägung von bidestilliertem Wasser

Die in Tabelle 8 aufgeführten Abweichungen vom Mittelwert scheinen wegen der Häufung gleicher Vorzeichen überwiegend systematisch bedingt zu sein. Da sie in keinem Fall 0,1 % überschreiten, gilt innerhalb dieser Grenze ein linearer Zusammenhang zwischen Spindeldrehung und Zugabe der Maßlösung als gesichert.

An der älteren Version des Dilatometers ließen sich noch keine Bruchteile von Spindelumdrehungen ablesen. Statt dessen nahm die vom Motorzählwerk angezeigte ganze Zahl pro Spindelumdrehung im Mittel um 6,400 ab, d.h. beim Übergang von 1 ml Lösung aus der Bürette in das Reaktionsgefäß änderte sich der angezeigte Zahlenwert im Mittel um $-6,4 \cdot k = -26,57$ Motorumdrehungen/ml.

Dilatation bei der Fällung von Bariumsulfat

Berechnung der Dilatation mit Hilfe von Dichtetabellen

Nur solche Reaktionen lassen sich kontinuierlich durch dilatometrische Messungen verfolgen, bei denen der Ablauf der Bruttoreaktion mit einer Volumenänderung verbunden ist. Die Größe der Volumenänderung entscheidet letztlich über die Empfindlichkeit der dilatometrischen Indikation. Wenn ausreichend genaue Dichteangaben von verdünnten Lösungen der an der Reaktion beteiligten Komponenten bekannt sind, kann die für einen Formelumsatz zu erwartende Dilatation berechnet werden.

Es seien ϱ_o die Dichte des Wassers und ϱ die Dichte einer wässrigen Lösung mit der Masse ϱ_A des gelösten Stoffes A in der Volumeneinheit. Die Masse des Wassers in der Volumeneinheit der Lösung ist $\varrho_W = \varrho - \varrho_A$.

c_A sei die molare Konzentration von A in der Lösung. Bei genügend verdünnten Lösungen ergibt sich das "scheinbare" Molvolumen von A zu

$$v_A^1(c_A) = \frac{\varrho_o - \varrho_W}{c_A \cdot \varrho_o}$$

$v_A^1(c_A)$ läßt sich für die verschiedenen Werte von c_A berechnen und linear nach $c_A = 0$ extrapolieren. Dieser Wert heiße v_A^1 . Das Molvolumen einer festen Phase v^f ist unmittelbar durch Molekulargewicht und Dichte gegeben. Die Werte von v^1 und v^f der an der Bruttoreaktion beteiligten Stoffe liefern die Dilatation der Reaktion. So gilt für



$$\Delta V = v_{\text{BaSO}_4}^f + 2 v_{\text{NaCl}}^1 - v_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^1 - v_{\text{BaCl}_2}^1 \cdot$$

Aus Dichtetabellen ¹⁸⁾ wurden erhalten:

$$V_{\text{NaCl}}^1 = 17,4, \quad V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^1 = 13,9, \quad V_{\text{BaCl}_2}^1 = 24,4,$$

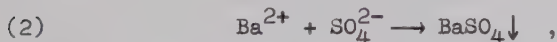
$$V_{\text{BaSO}_4}^f = 51,9 \text{ ml/Mol.}$$

Sie ergeben $\Delta V = 48,4 \text{ ml/Formelumsatz}$.

Da $Q_o - Q_w$ nur wenige Gramm pro Liter ausmacht, erhält man meist nicht sehr genaue Werte für $V_A^1(c_A)$. Sie hängen außerdem in manchen Fällen so stark von c_A ab, daß auch die Extrapolation auf $c_A = 0$ unsicher wird. Da sich ferner die Dilatation der Reaktion über eine Differenz solcher Werte ergibt, kann die Berechnung auf Grund von Dichteangaben nur eine bessere Abschätzung sein. Aus diesem Grunde sollte versucht werden, die Volumenänderung mit Hilfe des Dilatometers am Beispiel der Bariumsulfatfällung zu messen. Zuvor soll auf eine Komplikation eingegangen werden, die sich durch Bildung von HSO_4^- in saurer Lösung ergibt.

Dilatation bei der Fällung in saurer Lösung

Saure Sulfatlösungen enthalten SO_4^{2-} und HSO_4^- . Bei Zugabe von Ba^{2+} verlaufen nebeneinander die Reaktionen (1) und (2),



mit den molaren Dilatationen ΔV_1 für (1) und ΔV_2 für (2).

$$\text{Mit Hilfe des Konzentrationsverhältnisses } q = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

ergibt sich die bei der Fällung von einem Mol Bariumsulfat meßbare Volumenänderung d zu

$$(3) \quad d = \frac{1}{1+q} \Delta V_1 + \frac{q}{1+q} \Delta V_2.$$

q ist bei bekannter Wasserstoffionenkonzentration durch die Dissoziationskonstante des HSO_4^- , $k = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ bei 18°C ²⁶⁾, bestimmt: $q = \frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

Experimentell leichter zugänglich als die aktuellen Ionenkonzentrationen sind die Konzentrationen der Ionenkomponenten. Dabei ist eine Ionenkomponente definiert als eine der kleinsten Atomgruppen oder Atome, die bei Dissoziationsgleichgewichten in wäßriger Lösung auftreten kann. Die Ionenkomponente trägt also keine Ladung. Die potentielle Wasserstoffionenkonzentration c_H ist demnach die Konzentration der Ionenkomponente H. Für sie gilt: $c_H = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HSO}_4^-]$.

Analog setzt sich die Konzentration c_{SO_4} der Ionenkomponente SO_4 zusammen: $c_{\text{SO}_4} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$.

q läßt sich als Funktion von c_H , c_{SO_4} und k ausdrücken:

$$(4) \quad q = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{2k}{(c_H - c_{\text{SO}_4} - k) + \sqrt{(c_H - c_{\text{SO}_4} - k)^2 + 4kc_H}}.$$

c_H und c_{SO_4} ergeben sich unmittelbar aus den Mengen an vorgelegter starker Säure und an Sulfat. In Tabelle 9 ist q für verschiedene Werte von c_H und c_{SO_4} angegeben. Mißt man bei zwei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen, d.h. bei zwei verschiedenen Werten von q , die Dilatation d , so lassen sich ΔV_1 und ΔV_2 über Gleichung (3) nach

$$\Delta V_2 = \frac{(1+q_1)d_1 - (1+q_2)d_2}{q_1 - q_2}$$

$$\Delta V_1 = (1+q_1)d_1 - q_1 \Delta V_2;$$

berechnen. Eine weitreichende Erfüllung der Ungleichungen

$$q_1 \gg 1 \quad \text{und} \quad q_2 \ll 1$$

begünstigt die Genauigkeit der Bestimmung von ΔV_1 und ΔV_2 .

$\frac{c_{SO_4}}{c_H}$	10^{-1}	$10^{-1,5}$	10^{-2}	$10^{-2,5}$	10^{-3}	$10^{-3,5}$	10^{-4}	$10^{-4,5}$	10^{-5}
10^{-1}	0,429	0,176	0,141	0,133	0,130	0,129	0,129	0,129	0,129
$10^{-1,5}$	2,719	0,875	0,516	0,438	0,417	0,411	0,409	0,408	0,408
10^{-2}	10,40	3,79	1,95	1,48	1,35	1,31	1,30	1,29	1,29
$10^{-2,5}$	34,9	13,4	6,84	4,91	4,34	4,16	4,11	4,09	4,08
10^{-3}	112,2	43,8	22,5	15,9	13,8	13,2	13,0	12,9	12,9

Tabelle 9

Nach Gleichung (4) unter Benutzung von $k = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ [Mol/l]}$

$$\text{berechnete Werte von } q = \frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

für verschiedene Werte von c_H [Mol/l] und c_{SO_4} [Mol/l]

Messung der Dilatation

Die Dilatation ließe sich als die Volumenänderung ermitteln, die bei Zugabe von einem Mol BaCl_2 zu einem Mol Na_2SO_4 auftritt. Dabei ergeben sich aber verschiedene Schwierigkeiten:

1. Wegen der geringen Übersättigung fällt BaSO_4 kurz vor dem Äquivalenzpunkt nur langsam aus. Zieht sich die Messung über einen längeren Zeitraum hin, so kann sich das Gesamtvolumen, z.B. durch Temperaturschwankungen, ändern.
2. q ist nicht während der gesamten Fällung konstant.
3. Die Volumenänderung durch Mischung von Maß- und Reaktionslösung bleibt unberücksichtigt.

Diese Umstände werden vermieden, wenn an der Titrationskurve in linearen Bereichen die Differenz A der Anstiege vor und nach dem Äquivalenzpunkt ermittelt wird.

Der Anstieg in der dilatometrischen Titrationskurve ist gleich der Verschiebung des Meniskus in der Kapillare, bezogen auf den durch eine Spindelumdrehung verursachten Kolbenvorschub. Durch Multiplikation mit dem im jeweiligen Kapillarbereich gemessenen Kapillarquerschnitt a erhält man den Anstieg B als Volumenänderung pro Spindelumdrehung. Wiederholte Titrationen ergeben davon einen Mittelwert $\bar{B}$. Der Gehalt der BaCl_2 -Maßlösung wurde direkt bestimmt als die pro Spindelumdrehung in die Reaktionslösung gedrückte Anzahl an Molen BaCl_2 und gestattet so unmittelbar die Angabe der Dilatation d_1 bzw. d_2 .

Für die Messungen wurden jeweils 2 mMol Na_2SO_4 vorgelegt und mit 0,25 mMol HCl in der Meßreihe 1 bzw. 25 mMol HCl in der Meßreihe 2 versetzt. Titriert wurde mit $m/4$ BaCl_2 . Die Ergebnisse gibt die Tabelle 10 wieder. Bei der Meßreihe 2 fällt der lineare Bereich der Titrationskurve vor und hinter dem Äquivalenzpunkt in Kapillarbereiche verschiedenen Querschnitts. Daher durften die Kurvenanstiege nicht einfach subtrahiert werden wie im Falle der Meßreihe 1.

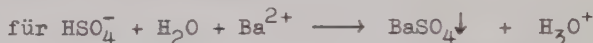
Meßreihe 1						
Vorgelegt 2 mMol Na_2SO_4 , 0,25 mMol HCl						
Titriert mit $6,068 \cdot 10^{-5}$ Mol BaCl_2/U ($\Delta \sim m/4 \text{ BaCl}_2$)						
A cm/U		Kapillar- bereich cm		a in 10^{-3} cm^2		B in $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{U}$
3,08		30 - 45		0,975		3,00
3,09		35 - 50		0,979		3,02
3,10		24 - 41		0,971		3,01
3,06		26 - 43		0,972		2,98
$c_{\text{SO}_4}^{\text{A}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}; q_1^{\text{A}} = 18,4; \bar{B}_1 = 3,002 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{U}$ $c_{\text{SO}_4}^{\text{E}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}; q_1^{\text{E}} = 15,8; d_1 = 49,5 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ Mittel: $q_1 = 17$						
Meßreihe 2						
Vorgelegt 2 mMol Na_2SO_4 , 25 mMol HCl						
Titriert mit $6,068 \cdot 10^{-5}$ Mol BaCl_2/U ($\Delta \sim m/4 \text{ BaCl}_2$)						
A cm/U		Kapillar- bereich cm		a in 10^{-3} cm^2		B in $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{U}$
vor	nach	vor	nach	vor	nach	
0,455	-1,565	41-50	30-46	0,980	0,976	1,97
0,425	-1,605	28-31	11-27	0,967	0,961	1,95
0,44	-1,59	42-47	21-38	0,980	0,967	1,97
0,42	-1,60	35-42	16-32	0,976	0,963	1,95
0,375	-1,655	25-30	10-26	0,965	0,961	1,95
$c_{\text{SO}_4}^{\text{A}} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}; q_2^{\text{A}} = 0,152; \bar{B}_2 = 1,959 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{U}$ $c_{\text{SO}_4}^{\text{E}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}; q_2^{\text{E}} = 0,149; d_2 = 32,3 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ Mittel: $q_2 = 0,15$						

Tabelle 10

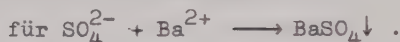
Meßwerte zur Bestimmung der molaren Dilatation
(bei der Meßreihe 2 werden die Angaben je nach Messung
"vor" oder "nach" dem Äquivalenzpunkt unterschieden)

Zur Charakterisierung der in Tabelle 10 erhaltenen Dilatation d bedarf es noch der Angabe von q . Dazu wurden von c_{SO_4} für den verwandten linearen Bereich vor dem Äquivalenzpunkt der Anfangswert $c_{\text{SO}_4}^A$ und der Endwert $c_{\text{SO}_4}^E$ ermittelt und daraus nach Gleichung (4) ein q^A und ein q^E berechnet. Dem Mittelwert q davon entspricht die Dilatation d . Die molare Dilatation ΔV_1 für die Fällung von reinem HSO_4^- und ΔV_2 für die Fällung von reinem SO_4^{2-} ergeben die Gleichungen (5):

$$\Delta V_1 = 29,5 \text{ ml/Formelumsatz}$$



$$\Delta V_2 = 50,6 \text{ ml/Formelumsatz}$$



Die Übereinstimmung mit dem aus Dichtetabellen berechneten Wert von ΔV_2 (= 48,4 s.S. 35) ist noch befriedigend. Bemerkenswert erscheint, daß die Dilatation bei der Fällung von SO_4^{2-} mit Ba^{2+} weitgehend vom Molvolumen des Schwerspats (51,9 ml Mol⁻¹) bestimmt wird. Wasser ist demnach so offen strukturiert, daß der Raumbedarf von Ba^{2+} und SO_4^{2-} weitgehend durch eine dichtere Packung des H_2O in der Hydrathülle kompensiert wird.

Der Differenz der Reaktionsgleichungen (1) und (2) auf Seite 35



entspricht die Differenz der Dilatationen:

$$\Delta V_2 - \Delta V_1 = 21,1 \text{ ml/Formelumsatz.}$$

Das Molvolumen des Wassers bei der Reaktionstemperatur von 22,5°C beträgt demgegenüber 18,06 ml/Mol.

Einige Folgerungen für die dilatometrische Indikation
bei der Fällung von BaSO_4

Während der Fällung von BaSO_4 aus saurer, ungepuffelter Lösung sinkt das Konzentrationsverhältnis q und somit auch die bei der Fällung von BaSO_4 auftretende molare Dilatation. Die Titrationskurven der dilatometrischen SO_4^{2-} -Bestimmung brauchen daher nicht unbedingt geradlinig zu verlaufen. Die in Tabelle 9 aufgeführten Werte von q gestatten nach Gleichung (3) die Berechnung der molaren Dilatation für einen weiten Bereich von c_{SO_4} und c_{H} (Tabelle 11). Die graphische Darstellung der Dilatation in Abhängigkeit von $\lg c_{\text{SO}_4}$ für verschiedene Werte von $\lg c_{\text{H}}$ gibt Abb. 7 wieder. Sie erlaubt eine Aussage über die geeignete Größe des Reaktionsraumes. Da zu Beginn der Titration für $c_{\text{SO}_4} < 2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l BaSO_4 nur langsam fällt, sollte die Anfangskonzentration diesen Wert nicht unterschreiten. Andererseits wird für $c_{\text{SO}_4} > 10^{-2}$ und $10^{-2,5} < c_{\text{H}} < 10^{-1}$ die Dilatation mit fortschreitender Titration merklich kleiner. Eine optimale Dimensionierung des Reaktionsraumes sollte daher für die Sulfatkonzentration vor der Titration die Bedingung $2 \cdot 10^{-3} < c_{\text{SO}_4} < 10^{-2}$ Mol/l erfüllen. Für $c_{\text{H}} > 10^{-1}$ oder $c_{\text{H}} < 10^{-2,5}$ läßt sich die Sulfatkonzentration unbedenklich auf den dreifachen Wert steigern. Bei $c_{\text{H}} < 10^{-3}$ fällt auch diese Grenze fort.

Auf Grund der molaren Dilatation läßt sich auch die günstigste Konzentration für die BaCl_2 -Maßlösung angeben. Sie besteht, wenn die Dilatation gerade ebenso groß ist wie das Volumen des herausgezogenen Stabes. Der Meniskus in der Kapillare verschiebt sich dann erst nach Erreichen des Äquivalenzpunktes, unabhängig von der Größe der Vorlage, und für die Bestimmungen reicht eine stets gleich lange

$\frac{c_{SO_4}}{c_H}$	10^{-1}	$10^{-1,5}$	10^{-2}	$10^{-2,5}$	10^{-3}	$10^{-3,5}$	10^{-4}	$10^{-4,5}$	10^{-5}
10^{-1}	35,9	32,7	32,1	32,0	31,9	31,9	31,9	31,9	31,9
$10^{-1,5}$	45,0	39,4	36,7	35,9	35,7	35,7	35,6	35,6	35,6
10^{-2}	48,8	46,2	43,5	42,1	41,6	41,5	41,5	41,4	41,4
$10^{-2,5}$	50,0	49,2	47,9	47,1	46,7	46,5	46,5	46,5	46,5
10^{-3}	50,5	50,2	49,7	49,4	49,2	49,2	49,1	49,1	49,1

Tabelle 11

Dilatation in ml/Mol bei der Fällung von $BaSO_4$ aus Gemischen von SO_4^{2-} und HSO_4^- in Abhängigkeit von c_H und c_{SO_4} in Mol/l.

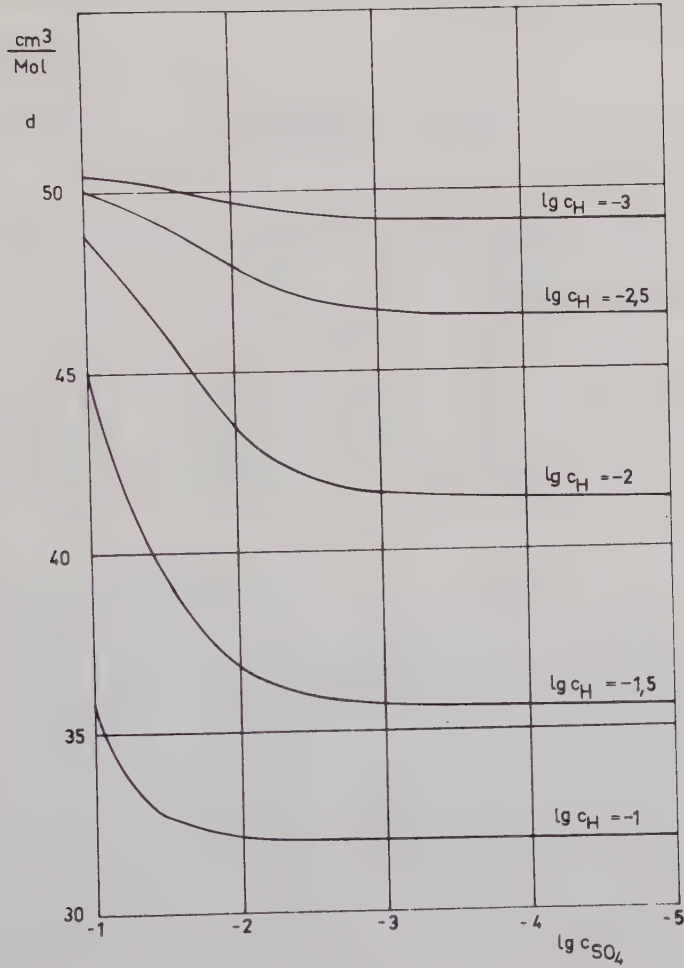


Abb. 7

Molare Dilatation bei der Fällung von BaSO_4 aus
Mischungen von SO_4^{2-} und HSO_4^-

Kapillare aus. Dies wird erreicht, wenn die Molkonzentration der Maßlösung

$$c_{\text{BaCl}_2} = \frac{D_2^2}{D_1^2 - D_2^2} \cdot \frac{1}{d} \quad \text{beträgt.}$$

d : Dilatation pro Formelumsatz

D₁ : Innendurchmesser der Dilatometerbürette

D₂ : Stabdurchmesser

Dilatometrische Titration von Sulfatlösungen

Reproduzierbarkeit

Zunächst sollte die Reproduzierbarkeit des dilatometrischen Analysenergebnisses ermittelt werden. Dazu wurden 15 Ansätze zu je 10 ml m/10 Na_2SO_4 und 2,5 ml n/10 HCl mit BaCl_2 titriert, und die Umschlagspunkte, wie auf Seite 17 angegeben, berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgeführt. Aus ihnen errechnet sich ein Mittelwert von 16,31 U und eine Standardabweichung von 0,026 U; das entspricht einer relativen Reproduzierbarkeit von 0,13 %.

Bezeichnet man das Molverhältnis zwischen der bis zum Umschlagspunkt hinzugefügten Menge an Ba^{2+} und der vorgelegten Menge an SO_4^{2-} mit Q_U , so entspricht dem Mittelwert $Q_U = 0,984$ (Tabelle 13).

Proportionalität

Die Proportionalität zwischen der Menge an vorgelegtem SO_4^{2-} und an dem bis zum Umschlagspunkt zugesetzten Ba^{2+} wurde in den zwei verschiedenen Konzentrationsbereichen geprüft.

Bei der ersten Versuchsreihe wurden 6 bis 30 mMol Na_2SO_4 und jeweils 25 mMol HCl zum Ansäuern vorgelegt. Eine strenge Proportionalität besteht nicht. Q_U fällt mit wachsender Menge der vorgelegten Sulfationen, ausgedrückt als $n_{\text{SO}_4^{2-}}$, (Tabelle 12 und Abb. 8). Durch Berechnung einer Ausgleichsgeraden wurde die Beziehung $Q_U = 0,999 - 0,95 \cdot 10^{-3} n_{\text{SO}_4^{2-}}$ ($n_{\text{SO}_4^{2-}}$ in mMol) gefunden. Sie gestattet für die Analysenergebnisse die Angabe eines Korrekturwertes $\Delta_{\text{Ba}^{2+}}$, mit dessen Hilfe die wahre Menge an vorgelegtem Sulfat exakt bestimmt werden kann. Für den Korrekturwert $\Delta_{\text{Ba}^{2+}}$ muß gelten:

Vorlage an 1m Na_2SO_4 in ml	Verbrauch an 1m BaCl_2		Q_U
	in Angaben des Zählwerks	in mMol Ba^{2+}	
6	156	5,92	0,987
7	184	6,99	0,999
8	210	7,97	0,996
9	235	8,92	0,991
10	259	9,83	0,983
11	287	10,90	0,991
12	312	11,84	0,987
13	337	12,79	0,984
14	365	13,86	0,990
15	388	14,73	0,982
16	417	15,83	0,989
17	438	16,63	0,978
18	463	17,58	0,977
19	489	18,57	0,977
20	519	19,70	0,985
21	544	20,65	0,983
22	569	21,60	0,982
23	591	22,44	0,976
24	617	23,42	0,976
25	640	24,30	0,972
26	666	25,28	0,972
27	696	26,48	0,981
28	717	27,22	0,972
29	739	28,06	0,968
30	768	29,16	0,972

Tabelle 12

Q_U bei der Titration von 6 bis 30 ml 1m Na_2SO_4 und 25 ml 1n HCl mit 1m BaCl_2 in der ersten Ausführung des Dilatometers. Die Zugabe von 1 mMol BaCl_2 wird vom Dilatometerzählwerk mit 26,34 angezeigt.

Vorlage in SkB m/10 Na ₂ SO ₄	Verbrauch an m/4 BaCl ₂ in Spindelumdrehungen (Lösung 1)										Mittel- wert	Q _{ij}
5	8,14	8,27	8,15	8,15	8,14	8,24	8,27				8,19	0,988
6	9,85	9,85	9,80	9,87	9,82						9,83	0,989
8	13,06	13,05	12,99	13,04	13,16						13,06	0,984
10	16,29	16,31	16,36	16,32	16,31	16,35	16,29				16,31	0,984
	16,32	16,28	16,26	16,33	16,32	16,31	16,33					
	16,34*											
12	19,68	19,52	19,66	19,56	19,48						19,58	0,985
14	22,93	22,84	22,76	22,82	22,92						22,85	0,984
15	24,33	24,41	24,36	24,49	24,36	24,39					24,39	0,981
16	25,98	25,97	26,07	25,97	26,06						26,01	0,981
18	29,38	29,31	29,33	29,30	29,36						29,34	0,984
20	32,54	32,51	32,57	32,47	32,48						32,51	0,981
25	40,49	40,30	40,67	40,57	40,52	40,46	40,55				40,53	0,978
	40,68											
30	48,49	48,43	48,53	48,59	48,49						48,51	0,975

Tabelle 13

Titration von 5 bis 30 ml m/10 Na₂SO₄ und 2,5 ml n/10 HCl mit BaCl₂

* Standardabweichung: 0,026

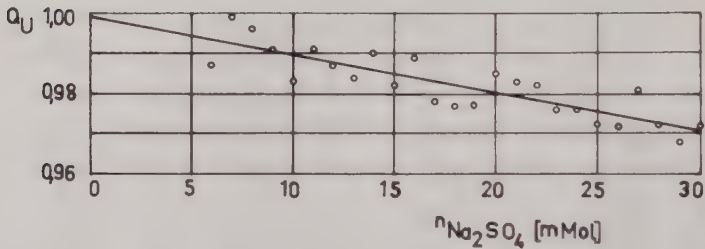


Abb. 8

a_U bei der Titration von 6 bis 30 ml 1m Na_2SO_4 in Gegenwart von 25 ml 1m HCl. Die für die Meßpunkte berechnete Ausgleichsgerade lautet:

$$a_U = 0,999 - 0,95 \cdot 10^{-3} n_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

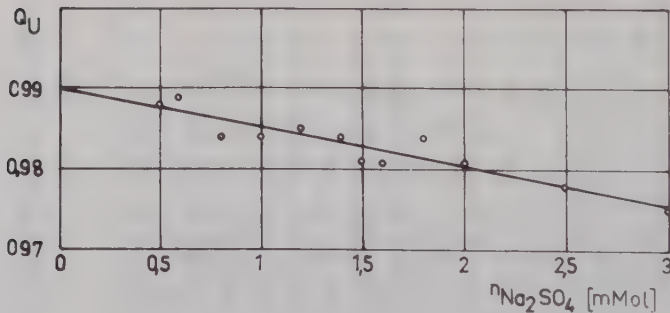


Abb. 9

a_U bei der Titration von 5 bis 30 ml m/10 Na_2SO_4 , 2,5 ml n/10 HCl mit BaCl_2 in Abhängigkeit von der vorgelegten Menge an Na_2SO_4 . Den Werten genügt die Ausgleichsgerade

$$a_U = 0,990 - 4,8 \cdot 10^{-3} n_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

$$n_{\text{Ba}^{2+}} + \Delta_{\text{Ba}^{2+}} = n_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$Q_U + \frac{\Delta_{\text{Ba}^{2+}}}{n_{\text{SO}_4^{2-}}} = 1$$

$$(6) \quad \Delta_{\text{Ba}^{2+}} = (1 - Q_U) n_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$\Delta_{\text{Ba}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} n_{\text{SO}_4^{2-}} + 0,95 \cdot 10^{-3} n_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \quad [\text{mMol Ba}^{2+}]$$

$$\text{Geltungsbereich für } n_{\text{SO}_4^{2-}} : 6 \text{ bis } 30 \quad [\text{mMol Na}_2\text{SO}_4]$$

In der zweiten Versuchsreihe wurden 0,5 bis 3 mMol Na_2SO_4 und 0,25 mMol HCl in etwa 280 ml Lösung vorgelegt. Die bis zum Umschlagspunkt zugesetzten Mengen an Ba^{2+} fielen wiederum kleiner aus als die den Vorlagen äquivalenten Mengen an Ba^{2+} . Die Differenz steigt mit wachsender Vorlage an Na_2SO_4 (Tabelle 13 und Abb. 9). Für Q_U wurde in Abhängigkeit von $n_{\text{SO}_4^{2-}}$ die Ausgleichsgerade berechnet:

$$Q_U = 0,990 - 4,8 \cdot 10^{-3} n_{\text{SO}_4^{2-}} \pm 0,0015 \quad (n_{\text{SO}_4^{2-}} \text{ in mMol}).$$

Aus ihr ergibt sich nach Gleichung (6) der Korrekturwert

$$\Delta_{\text{Ba}^{2+}} = 1,0 \cdot 10^{-2} n_{\text{SO}_4^{2-}} + 4,8 \cdot 10^{-3} n_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \quad [\text{mMol Ba}^{2+}]$$

$$\text{Geltungsbereich für } n_{\text{SO}_4^{2-}} : 0,5 \text{ bis } 3 \quad [\text{mMol Na}_2\text{SO}_4]$$

Das dilatometrisch erhaltene und mit $\Delta_{\text{Ba}^{2+}}$ korrigierte Analysenergebnis liefert einen auf 0,15 % genauen Wert.

Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration

Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf Q_U wurde zunächst an 8 Lösungen mit je 25 mMol Na_2SO_4 untersucht, deren HCl-Konzentration von $3 \cdot 10^{-5}$ bis 2,2 Mol/l reichte. Innerhalb der Fehlergrenze konnte für Q_U keine Abhängigkeit von der HCl-Konzentration festgestellt werden (Tabelle 14).

Da Q_U mit steigender Vorlage an Na_2SO_4 fällt, sollte noch

eingehender seine Abhängigkeit von $q = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$ untersucht

werden. Dazu wurden 2 mMol Na_2SO_4 vorgelegt und jeweils 5 Bestimmungen bei $q = 17$ (Zugabe von 0,25 mMol HCl) und bei $q = 0,15$ (Zugabe von 25 mMol HCl) durchgeführt (Tabelle 15). In beiden Fällen wurde als Mittelwert $Q_U = 0,981$ gefunden. Danach hängt Q_U unter den hier gewählten Versuchsbedingungen nicht von der Wasserstoffionenkonzentration und im besonderen auch nicht vom Konzentrationsverhältnis

$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$ ab. Dagegen berichten W.F.Hillebrandt et al. 28)

über eine bei steigender Acidität zunehmende Mitfällung von HSO_4^- .

Einfluß einiger Kationen

Da sich bei der Fällung von Na_2SO_4 mit BaCl_2 $Q_U < 1$ ergibt, sollte ein Teil der SO_4^{2-} am Umschlagspunkt durch H^+ oder durch Na^+ neutralisiert sein. Dann wäre es auch denkbar, daß sich die Konzentration dieser Kationen auf Q_U auswirkt. Für H^+ konnte das nicht gezeigt werden. So galt es, den Einfluß der Na^+ -Konzentration auf Q_U zu untersuchen. Dazu wurden Lösungen mit 1,6 mMol Na_2SO_4 , 0,25 mMol HCl und bis zu 250 mMol NaCl mit BaCl_2 titriert (Tabelle 16a, Abb. 10). Bis zu einem Zusatz von etwa 10 mMol NaCl ($[\text{Na}^+] = 0,036$ Mol/l) fällt Q_U praktisch linear mit der

n	Verbrauch an 1m BaCl ₂ -Lösung in Angaben des Zählwerks	Q _U
-3	644	0,978
-2	644	0,978
-1	640	0,972
0	641	0,973
1	644	0,978
2	640	0,972
3	645	0,979
4	645	0,979

Tabelle 14

Q_U bei der Titration von 25 ml 1m Na₂SO₄ und
5ⁿ mMol HCl mit 1m BaCl₂ in der ersten Ausführung
des Dilatometers. Eine Zugabe von 1 mMol BaCl₂
wird vom Dilatometerzählwerk mit 26,34 angezeigt.

Vorgabe an HCl in mMol	q	Verbrauch an m/4 BaCl ₂ Lösung (a) in Spindelumdrehungen	Mittel- wert	Q _U
0,25	17	1 32,54 32,51 32,57 32,47 32,48	32,51	0,981
25	0,15	2 32,60 32,62 32,44 32,52 32,56	32,55	0,981

Tabelle 15

Titration von 20 ml m/10 Na₂SO₄
bei zwei verschiedenen Werten von q

Zusatz von NaCl in mMol	Verbrauch von m/4 BaCl ₂ (Lösung 1) in Spindelumdrehungen						Mittelwert	Q _J
0	26,03	26,06	26,05	26,07	26,06		26,05	0,983
3,2	25,92	25,98	25,98	25,91	25,98		25,95	0,979
6,4	25,91	25,82	25,89	25,87	25,83		25,86	0,975
9,6	25,73	25,80	25,83	25,77			25,78	0,972
14,3	25,65	25,77	25,74	25,73			25,72	0,970
25	25,72	25,75	25,68	25,72			25,72	0,970
100	25,47	25,67	25,42	25,51			25,52	0,963
250	25,58	25,51	25,44	25,52			25,51	0,962

Tabelle 16a

Q_J für verschiedene NaCl-Zusätze bei der Titration von 16 ml m/10 Na₂SO₄ und 2,5 ml n/10 HCl mit BaCl₂

Zusatz von NH_4Cl in mMol	Verbrauch an m/4 BaCl_2 in Spindelumdrehungen			Mittelwert	Q_U
	0	25,88	25,92	25,99	25,87
6,4		25,70	25,90	25,86	25,93
12,8		25,72	25,66	25,83	25,75
25		25,55	25,66	25,55	25,65
100		25,55	25,44	25,50	25,60
					25,50

$\text{B}^+ = \text{NH}_4^+$

Tabelle 16b

Zusatz von $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ in mMol	Verbrauch an m/4 BaCl_2 in Spindelumdrehungen			Mittelwert	Q_U
	0	26,47	26,37	26,42	26,38
25		26,32	26,52	26,41	26,36
50		26,31	26,51	26,41	26,34
					26,41
					26,40
					26,39

$\text{B}^+ = \text{N}(\text{CH}_3)_4^+$

Tabelle 16c

Q_U für verschiedene BaCl_2 -Zusätze bei der Titration von 16 m/10 B_2SO_4 und 2,5 ml n/10 HCl mit BaCl_2

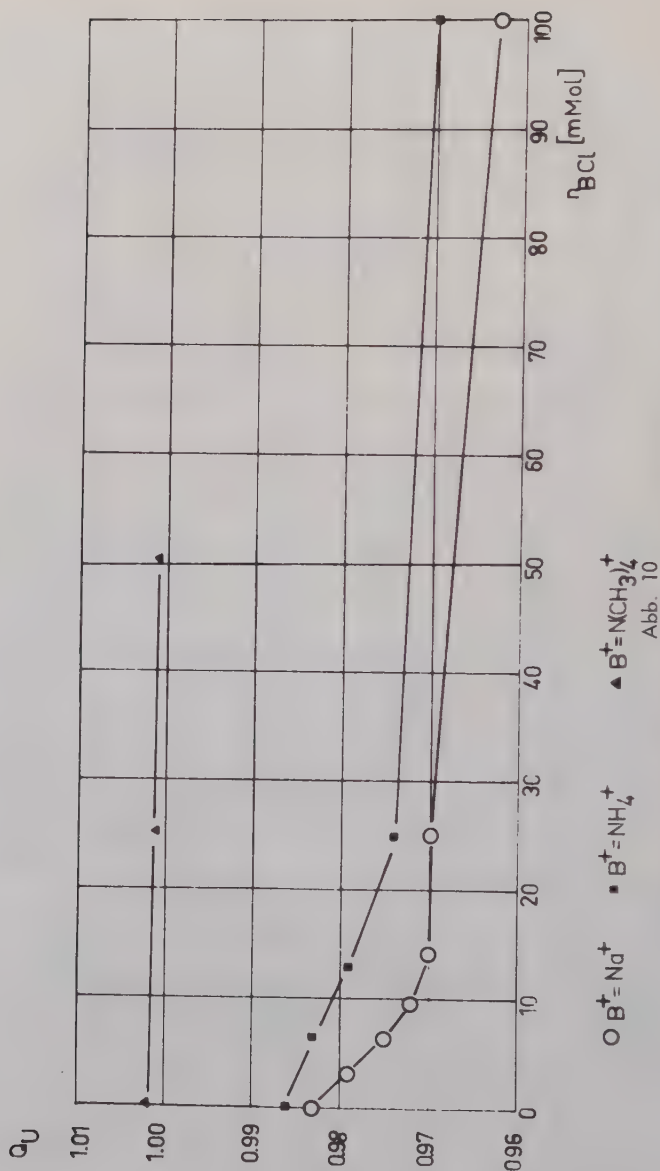


Abb. 10 Q_U bei der $BaSO_4$ -Fällung aus Lösungen von 1,6 mmol B_2SO_4 und 0,25 mmol HCl in Abhängigkeit von BCl -Zusätzen

zugesetzten Menge an NaCl ($\frac{dQ_U}{dn_{NaCl}} \approx -1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mMol}^{-1}$),

verkleinert sich aber dann ab etwa $n_{NaCl} = 15 \text{ mMol}$ ($[Na^+] \approx 0,054 \text{ Mol/l}$) kaum noch mit weiter steigender Na^+ -Konzentration.

Um die Rolle des Na^+ bei der Fällung von $BaSO_4$ besser verstehen zu können, wurden analoge Versuche durchgeführt. Es sollte Na^+ durch ein Kation ersetzt werden, das sich gut in das Schwerspatgitter einbauen läßt, das also den gleichen Ionenradius wie Ba^{2+} hat. Diese Forderung erfüllt in idealer Weise NH_4^+ . In einem Parallelversuch sollte Na^+ gegen ein Kation ausgetauscht werden, das sicher nicht Ba^{2+} im Schwerspatgitter zu ersetzen vermag. Dafür bot sich $N(CH_3)_4^+$ an.

Es wurden $1,6 \text{ mMol } (NH_4)_2SO_4$, $0,25 \text{ mMol HCl}$ und bis zu $100 \text{ mMol } NH_4Cl$ mit $BaCl_2$ titriert (Tabelle 16b, Abb. 10). Auch hier fällt Q_U zunächst mit der zugesetzten Menge an

NH_4Cl praktisch linear ab ($\frac{dQ_U}{dn_{NH_4Cl}} \approx -0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mMol}^{-1}$) und

ändert sich dann oberhalb $[NH_4^+] \approx 0,1 \text{ Mol/l}$ nur noch geringfügig.

In dem Parallelversuch wurden $1,6 \text{ mMol } (N(CH_3)_4)_2SO_4$, $0,25 \text{ mMol HCl}$ und bis zu $50 \text{ mMol } N(CH_3)_4Cl$ vorgelegt. Q_U erwies sich hier nicht nur unabhängig von $[N(CH_3)_4^+]$, sondern es ergab sich darüber hinaus stets $Q_U = 1,00$ (Tabelle 16c, Abb. 10).

Diskussion der Resultate

Der große Einfluß kleiner Konzentrationen von Na^+ und NH_4^+ auf Q_U und das Fehlen dieser Wirkung beim $N(CH_3)_4^+$ beweisen, daß $BaSO_4$ bei den hier vorgenommenen Fällungen Na^+ und NH_4^+ in beschränkter, fester Lösung aufnimmt. Solche Lösungen wurden bereits von G.W.Walden nachgewiesen ^{14,15)}.

Ein Vergleich von

$$\frac{dQ_U}{dn_{Na_2SO_4}} = -4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mMol}^{-1} \simeq \frac{dQ_U}{dn_{Na^+}} = -2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mMol}^{-1} \text{ mit}$$

$$\frac{dQ_U}{dn_{NaCl}} \simeq -1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mMol}^{-1} \simeq \frac{dQ_U}{dn_{Na^+}} \simeq -1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mMol}^{-1}$$

zeigt, daß die $[Na^+]$ allein nicht die mit steigender Vorlage an Na_2SO_4 fallenden Werten von Q_U erklärt, sondern daß auch

das bei der Fällung herrschende Verhältnis $\frac{[Ba^{2+}]}{[SO_4^{2-}]}$ auf Q_U

einen Einfluß hat. Offenbar wird somit der Einbau von Na^+ bei der Bildung des $BaSO_4$ auch durch einen Mangel an Ba^{2+} gefördert. Bei den um den Faktor 10 größeren Vorlagen an Na_2SO_4 ergab sich $\frac{dQ_U}{dn_{Na_2SO_4}} = -0,95 \cdot 10^{-3} \text{ mMol}^{-1}$. Dieser

kleinere Wert kann mit den etwa 8 mal größeren Zugaben an Ba^{2+} erklärt werden. Bemerkenswert erscheint auch, daß Na^+ auf Q_U im linearen Bereich doppelt so stark erniedrigend wirkt wie NH_4^+ . Trotzdem ist am Ende des linearen Bereichs die Erniedrigung von Q_U in beiden Fällen mit 1,2 % etwa die gleiche. Bezieht man Q_U in Abb. 10 nicht auf den Zusatz an $NaCl$ bzw. NH_4Cl , sondern auf den Gesamtgehalt an Na^+ bzw. NH_4^+ in der Lösung, addiert man also die 3,2 mMol Na^+ des vorgelegten Na_2SO_4 bzw. NH_4^+ des vorgelegten $(NH_4)_2SO_4$ hinzu: $n_{Na^+} = n_{NaCl} + 3,2$; $n_{NH_4^+} = n_{NH_4Cl} + 3,2$, so schneiden sich die Kurven von Na^+ und NH_4^+ gerade bei $n_{Na^+} = n_{NH_4^+} = 0$.

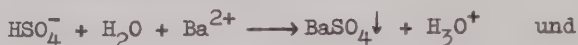
Daß die Extrapolation an dieser Stelle $Q_U = 0,988$ ergibt, weist auf das Mitwirken weiterer Faktoren bei der Kinetik der Bariumsulfatbildung hin. Auch G.H.Walden versteht die Zusammensetzung der Fällung mehr als Folge der Fällungskinetik und weniger als Resultat eines Gleichgewichts mit der Lösung. Dafür spricht auch die Abhängigkeit der Okklusion von der Temperatur, bei der die Fällungen vorgenommen werden ²⁵⁾.

Die Schwierigkeit der SO_4^{2-} -Bestimmung über das BaSO_4 liegt in der Fähigkeit des Schwerspatgitters, für die verschiedensten Ionen (wenn auch im beschränkten Maße) als Wirtsgitter dienen zu können. Die starke Abhängigkeit der Zusammensetzung des Niederschlages von kleinen Mengen an Fremdionen in der Lösung und von den besonderen Fällungsumständen wird bei der Anwendung einer so empfindlichen Endpunktbestimmung wie der dilatometrischen Indikation sehr deutlich. Die Grenzen für die Genauigkeit der SO_4^{2-} -Bestimmung liegen mehr in der Natur des BaSO_4 als in der Leistungsfähigkeit der benutzten Meßverfahren.

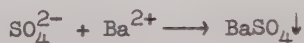
Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe der in diesem Institut entwickelten Apparatur zur dilatometrischen Titration die Fällung von BaSO_4 verfolgt. Die dabei auftretende Volumenänderung ΔV konnte gemessen werden. Es ergaben sich

$$\Delta V = +29,5 \text{ ml/Formelumsatz für}$$



$$\Delta V = +50,6 \text{ ml/Formelumsatz für}$$



Die Bedeutung der Säurekonzentration für die Größe der Volumenänderung und für den Verlauf der Titrationskurven wurde diskutiert.

Durch einige Veränderungen an der dilatometrischen Titrationsapparatur ließ sich deren Empfindlichkeit bedeutend steigern. Fällungen bis herunter zu 0,5 mMol BaSO_4 konnten kontinuierlich verfolgt werden. Bei Fällungen von 1 mMol BaSO_4 wurde der Umschlagspunkt mit einer Standardabweichung von weniger als 0,2 % reproduziert. Eine strenge Linearität zwischen der vorgelegten Menge an Na_2SO_4 und der Lage des Umschlagpunktes besteht nicht, doch konnte eine empirische Korrektur aufgestellt werden. Die Säurekonzentration hat keinen Einfluß auf die Lage des Umschlagpunktes. Dagegen konnte dessen starke Abhängigkeit von der Na^+ - und NH_4^+ -Konzentration nachgewiesen werden. Nur wenn diese Ionen durch $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ ersetzt wurden, ergab sich am Umschlagspunkt das streng stöchiometrische Verhältnis $\text{Ba}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 1 : 1$.

Literaturverzeichnis

- 1 M.J. van't Kruys, Z. anal. Chem. 49 (1910) 393-419
- 2 J.M. Kolthoff, E.H. Vogelenzang, Z. anal. Chem.
58 (1919) 49-69
- 3 W. Böttger, Angew. Chem. 43 (1930) 551
- 4 E. Hintz, H. Weber, Z. anal. Chem 45 (1906) 31-44
- 5 D. Balarew, Z. anal. Chem. 115 (1938-1939) 104-117
- 6 Th. Sabalitschka, W. Erdmann, Z. f. angew. Chem.
38 (1925) 568
- 7 A. Pinkus, L. de Brouckere', Journ. de chim. Physique
25 (1928) 609
- 8 Z. Karaoglanov, Z. anal. Chem. 57 (1918) 77-113
106 (1936) 129-146
- 9 Hulett, Duschak, Z. anorg. Chem. 40 (1904) 196
- 10 F.L. Hahn, R. Keim, Z. anorg. Chem. 206 (1932) 398
- 11 Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, Z. anorg. Chem.
223 (1935) 217-221
- 12 J.M. Kolthoff, E.B. Sandell, Textbook of Quantitativ
Inorganic Analysis, 3. Ed. New York 1952, 132 u. 324
- 13 C. Wagner, W. Schottky, Z. physik. Chem. (B) 11 (1930) 163
- 14 G.H. Walden, M.A. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 2591
59 (1937) 906
- 15 G.H. Walden, G. Walton, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946)
1742, 1750
- 16 F.L. Hahn, Z. anorg. Chem. 126 (1923) 257
Ber. Deutsch Chem. Ges. 55 (1922) 3436
Chemiker-Zeitung 46 (1922) 862
- 17 H.G. Grimm, Handbuch der Physik, 2. Auflage, Berlin (1933)
24, 1096
- 18 Handbook of Chemistry and Physics, 47th Edition
(1966-1967), Cleveland, D143, D170, D173
- 19 K.F. Jahr, E. Gegner, G. Wiese, J. Fuchs, Angew. Chem.
78 (1966) 304
- 20 L.W. Andrews, Amer. chem. J. 11 567 (1890)

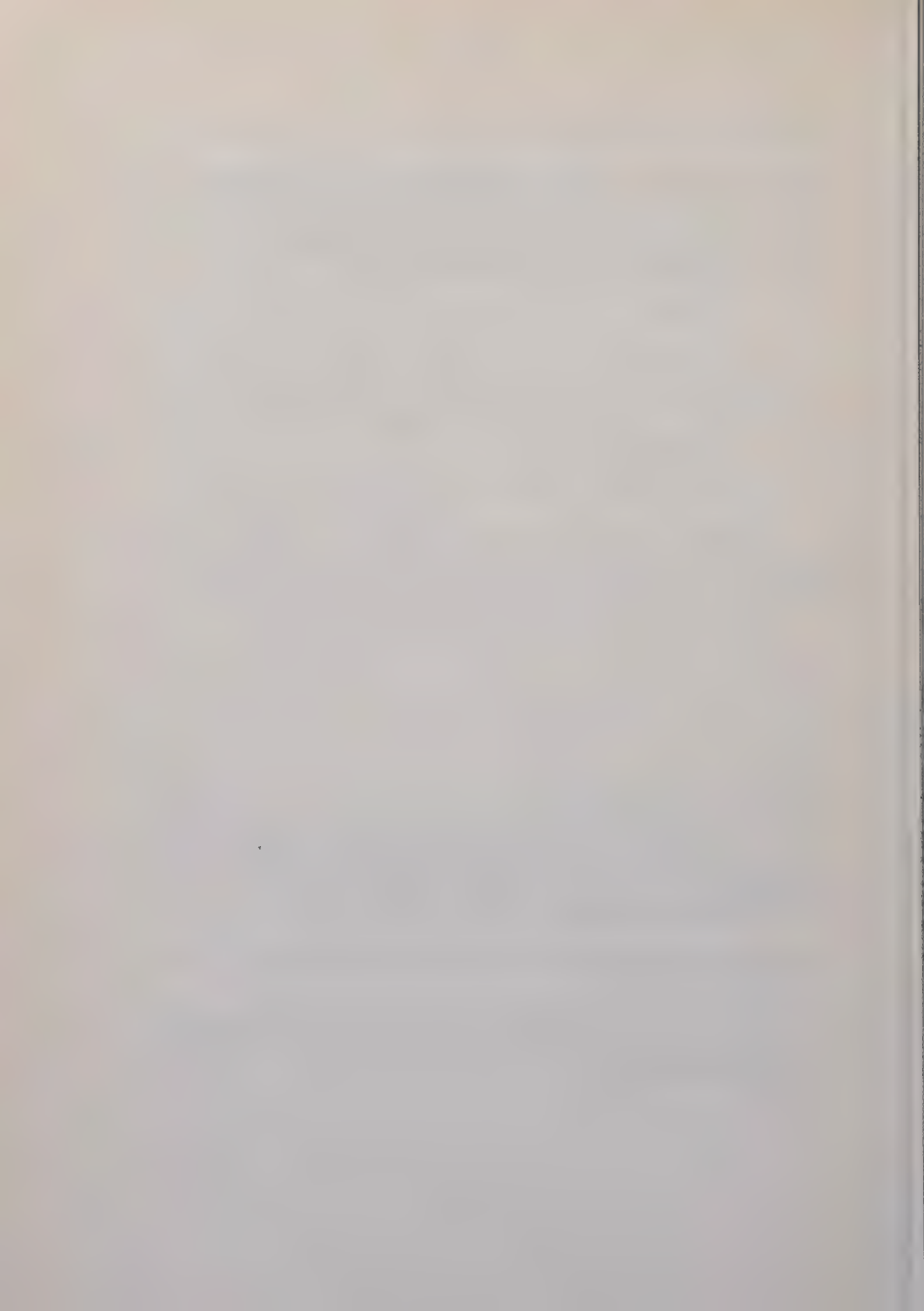
- 21 S.B. Savvin, Ju. M. Dedkov, V.P. Makarova, Z anal. Chim.
17 (1962) 43
V.J. Kuznecov, N.N. Basargin, Z. anal. Chem.
220 (1966) 50
- 22 G. Goldstein, D.L. Manning, H.E. Zittel, Analyt.
Chemistry, 34 (1962) 1169
G. Goldstein, D.L. Manning, O. Menis, Analyt .
Chemistry, 33 (1961) 266
- 23 G. Wiese, D.B.P. - Anmeldung W 40 274 III/12e
- 24 László Erdey, Theorie und Praxis der gravimetrischen
Analyse, Budapest 1964, Bd. 2, 682
Bd. 3, 126-133
- 25 J.M. Kolthoff, M.J. van Cittert, Z. anal. Chem.
63 (1923) 392-404
- 26 W.J. Hamer, J. Amer. Chem. Soc. 56 (1934) 860-864
- 27 E. Gegner, Dissertation, Freie Universität Berlin (1966)
- 28 W.F. Hillebrand, G.E.F. Lundell, H.A. Bright, J.I. Hoffman
Applied Inorganic Analysis, 2nd Ed. New York
(1953) 717

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 1966 bis November 1967 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Professor Dr. K.F.Jahr angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. K.F.Jahr, möchte ich für die außerordentlich interessante Themenstellung, für die vielen wertvollen Anregungen und für die umfangreiche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit sehr herzlich danken.

Herrn Dr. G.Wiese danke ich für viele nützliche Diskussionen und Hinweise.

Der Stiftung Volkswagenwerk danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.



LEBENS LAUF

Am 13.2.1936 wurde ich als Sohn des Steuerinspektors Wilhelm Uttech und seiner Ehefrau Erika geb. Fiedler in Berlin geboren, wo auch 1942 meine Einschulung erfolgte. Am 10.3.1955 bestand ich an der Humboldt-Schule in Berlin-Tegel das Abiturrexamen.

Am 12.5.1955 wurde ich an der Freien Universität Berlin immatrikuliert. Im Februar 1959 legte ich die Diplomvorprüfung und im Januar 1965 die Diplomhauptprüfung in Chemie ab. Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R.Brill, dem Direktor des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft, bestimmte ich röntgenographisch die Kristallstruktur von Bis-methallyl-nickel.

Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K.F.Jahr, dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, begann ich im Mai 1966 mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation.

Meine akademischen Lehrer auf dem Gebiet der Mathematik, Physik, Mineralogie und Kristallographie waren die Herren Professoren Grotemeyer, Dinghas, Lassen, Mehnert, Brill und Plieth. Meine physikalisch-, organisch- und anorganisch-chemische Ausbildung erhielt ich bei den Herren Professoren Stranski, Plieth, Vetter, Lautsch, Broser, Schenk und insbesondere bei Herrn Professor Jahr.

Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist eine Darstellung der Geschichte der deutschen Literatur von der Mitte des 18. bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts. Sie ist in drei Teile gegliedert: I. Die deutsche Literatur der Aufklärung, II. Die deutsche Literatur der Romantik, III. Die deutsche Literatur des 19. Jahrhunderts.

Im ersten Teil wird die deutsche Literatur der Aufklärung dargestellt. Sie ist die Zeit der Vernunft, der Wissenschaft und der Kunst. Die deutsche Literatur der Aufklärung ist eine Zeit der Erneuerung und der Erneuerung der deutschen Literatur. Sie ist die Zeit der Erneuerung der deutschen Literatur.

Im zweiten Teil wird die deutsche Literatur der Romantik dargestellt. Sie ist die Zeit der Phantasie, der Kunst und der Wissenschaft. Die deutsche Literatur der Romantik ist eine Zeit der Erneuerung und der Erneuerung der deutschen Literatur. Sie ist die Zeit der Erneuerung der deutschen Literatur.

Im dritten Teil wird die deutsche Literatur des 19. Jahrhunderts dargestellt. Sie ist die Zeit der Wissenschaft, der Kunst und der Wissenschaft. Die deutsche Literatur des 19. Jahrhunderts ist eine Zeit der Erneuerung und der Erneuerung der deutschen Literatur. Sie ist die Zeit der Erneuerung der deutschen Literatur.

